

Über Bromo- und Iodothallate(III)

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Heinz W. Rotter
aus
Langenzenn

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29. Februar 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter : Professor Dr. G. Thiele

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von
Januar 1978 bis Januar 1980 angefertigt.

Herrn Professor Dr. G. THIELE danke ich für die
Themenstellung. Er hat diese Arbeit in zahlrei-
chen Diskussionen gefördert.

Herrn Professor Dr. K. BRODERSEN danke ich für
seine Unterstützung.

Herrn Professor Dr. D. BREITINGER danke ich für
seine Hilfe beim Auswerten der Spektren.

I.	EINLEITUNG	1
II.	PROBLEMSTELLUNG	3
III.	LITERATURÜBERBLICK	6
IV.	WASSERHALTIGE TETRABROMOTHALLATE(III)	
1.	Einführung	19
2.	Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen	22
3.	Röntgenographische Untersuchungen	27
3.1.	Bestimmung der Gitterkonstanten mit Pulvermethoden	27
3.2.	Präparation der Einkristalle	30
4.	Strukturuntersuchungen an kubischen Tetrabromothallaten(III)	31
4.1.	Strukturuntersuchungen an $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31
4.1.1.	Intensitätsmessung	31
4.1.2.	Entwicklung des Strukturmodells	33
4.2.	Strukturuntersuchung an $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	40
4.2.1.	Intensitätsmessung und Verfeinerung der Atomparameter	40
4.3.	Strukturuntersuchung an $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	43
4.3.1.	Intensitätsmessung und Verfeinerung der Atomparameter	43

	Seite
4.4. Strukturbeschreibung und -diskussion	47
V. TETRAIODOTHALLATE(III)	66
1. Einführung	66
2. Wasserhaltige Verbindungen	67
2.1. Darstellung	67
2.2. Charakterisierung	68
3. Wasserfreie Verbindungen	72
3.1. Darstellung	72
3.1.1. In wasserfreien Lösungsmitteln	72
3.1.2. Im Schmelzrohr	74
3.1.3. Durch Trocknen der wasserhaltigen Verbindungen	75
3.2. Eigenschaften	75
4. Röntgenographische Untersuchungen an $MTlI_4 \cdot n H_2O$ ($M = K, NH_4, Rb, Cs; n = 0$ oder 2)	76
5. Untersuchungen an $CsTlI_4$	79
VI. WASSERFREIE TETRABROMOTHALLATE(III)	82
1. Darstellung der Substanzen	82
1.1. Entwässern der wasserhaltigen Verbindungen	83
1.2. Darstellung der Verbindungen auf trockenem Wege	83

1.3.	Darstellung in wasserfreien Lösungsmitteln	83
2.	Charakterisierung der lösungsmittel-freien Substanzen	85
3.	Röntgenographische Untersuchungen	88
3.1.	Pulvermethoden	88
3.1.1.	Untersuchungen an LiTlBr_4	89
3.1.2.	Untersuchungen an NaTlBr_4	90
3.1.3.	Untersuchungen an KTlBr_4 und NH_4TlBr_4	91
3.1.4.	Untersuchungen an RbTlBr_4	93
3.1.5.	Untersuchungen an CsTlBr_4	94
4.	Einkristalluntersuchungen	96
4.1.	Darstellung von Einkristallen	96
4.1.1.	Durch langsames Abkühlen der Schmelze	96
4.1.2.	Nach der BRIDGEMAN-Methode	96
4.1.3.	Solvothermal	97
4.2.	Röntgenographische Charakterisierung	97
5.	Strukturuntersuchungen an KTlBr_4	100
5.1.	Intensitätsmessung	100
5.2.	Entwicklung des Strukturmodells	101
5.3.	Strukturbeschreibung und -diskussion	104

	Seite
VII. UNTERSUCHUNGEN AN TRIRUBIDIUM- HEXABROMOTHALLAT(III)-HYDRAT	114
1. Darstellung	114
2. Röntgenographische Untersuchungen	115
3. Intensitätsmessung	116
4. Modellfindung und Strukturverfeinerung	116
5. Strukturbeschreibung und -diskussion	127
VIII. SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHER TEIL	135
1. Spektren der kubischen Tetra- halogenothallate(III)	135
2. Spektren der wasserfreien Tetra- bromothallate	139
3. Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{ H}_2\text{O}$	143
IX. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	146
X. EXPERIMENTELLER TEIL	151
1. Darstellungsmethoden	151
1.1. Darstellung wasserhaltiger Alkali- tetrabromothallate(III)	151
1.2. Darstellung kristallwasserfreier Alkalitetrabromothallate(III)	152
1.2.1. Durch Entwässern der entsprechenden wasserhaltigen Verbindungen	152
1.2.2. Darstellung im Bombenrohr	152

1.2.3.	Darstellung von $MTlBr_4 \cdot CH_3CN$ (M = Rb, Cs)	153
1.3.	Darstellung von $MTlI_4 \cdot 2 H_2O$ (M = K, NH_4 , Rb, Cs)	154
1.4.	Darstellung der Tetraiodothallate $MTlI_4$ (M = K, NH_4 , Rb, Cs)	155
1.4.1.	In wasserfreiem Ether	155
1.4.2.	Darstellung auf trockenem Wege	155
1.5.	Darstellung von $Rb_3TlBr_6 \cdot 8/7 H_2O$	156
2.	Einkristallzüchtung	156
3.	Analysenmethoden	157
3.1.	Thallium(III)	157
3.2.	Bromid	158
3.3.	Iodid	158
3.4.	Alkalimetalle	159
3.5.	Ammonium	159
3.6.	Wasser	160
3.7.	Pyknometrische Dichtebestimmung	160
3.8.	Thermische Analysen	161
4.	Leitfähigkeitsmessungen	161
5.	Aufnahme der Schwingungsspektren	165
6.	Röntgenographische Untersuchungen	165
6.1.	Pulveraufnahmen	165

	Seite
6.2. Gandolfiaufnahmen	166
6.3. Einkristallaufnahmen	167
6.4. Intensitätsmessungen am Einkristall- diffraktometer	167
7. Durchführung der Berechnungen	168
XI. ZUSAMMENFASSUNG	171
XII. LITERATURSTELLENVERZEICHNIS	175

I. EINLEITUNG

Die Strukturchemie des Thallium bietet sehr interessante Aspekte, weil sowohl das Thallium(III) als auch das Thallium(I) ungewöhnlich variabel in der Ausbildung von Koordinationspolyedern sind ^{1,2)}. Man findet diese Merkmale besonders ausgeprägt bei den Halogenoverbindungen, welche in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen waren. Es wurden unter Ausnutzung neuer technischer Entwicklungen wie Einkristalldiffraktometer und Computertechnologie viele Strukturen dieser Verbindungen aufgeklärt. Für die vorliegende Arbeit waren besonders die Ergebnisse an den valenzgemischten Thallium(I)-halogenothallaten(III) $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$ ³⁻⁵⁾, $\text{Tl}[\text{TlBr}_4]$ ⁶⁾, $\text{Tl}[\text{TlBr}_2\text{Cl}_2]$ ⁷⁾ und Tl_3I_4 ⁸⁻¹²⁾, an den Ionenleitern $\text{Tl}_6\text{I}_6\text{I}_4\text{M}_2$ (M z.B. Ag^+ , Au^+ , $1/2 \text{ Pb}^{2+}$ und $1/3 \text{ Bi}^{3+}$) ¹³⁻¹⁶⁾ und an den Chlorothallaten(III) ^{17,18)} $\text{K}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$, MTlCl_4 mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ von Interesse. Während durch die zuletzt genannten Arbeiten ein guter Überblick über das koordinative Verhalten von Tl(III) gegenüber Chloridionen gewonnen werden konnte, sind bisher nur wenige Strukturen von Bromothallaten(III) aufgeklärt. Diese Untersuchungen liegen zudem meist schon lange zurück und wurden unter Anwendung von Film-

methoden durchgeführt^{19,20)}. Es standen deshalb für die Strukturberechnung nur wenige Daten zur Verfügung, was zu Ungenauigkeiten bzw. Fehlschlüssen führen kann. So wurden Strukturvorschläge für Bromothallate(III) publiziert, die im Widerspruch zu den Ergebnissen neuer spektrometrischer Arbeiten stehen^{21,22)}.

II. PROBLEMSTELLUNG

Über die Strukturen der Tetrabromo- und Tetraiodothallate $MTlBr_4 \cdot n H_2O$ ($M = K, NH_4, Rb, Cs$; $n = 1$ oder 2) und $MTlI_4 \cdot n H_2O$ ($M = K, Rb, Cs$; $n = 0$ oder 2) bestehen in der Literatur widersprüchliche Angaben. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß die Verbindungen dieser Reihe kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}c$ kristallisieren.

WATANABE et al.²⁰⁾ ordneten auf Grund einer unvollständigen Röntgenstrukturanalyse dem $Tl(III)$ eine quadratisch-planare Umgebung durch vier Halogenatome zu; die Koordination soll durch die vorhandenen Wassermoleküle teilweise oder vollständig zu einem Oktaeder ergänzt werden. Diese Ergebnisse standen im Widerspruch zu späteren spektroskopischen Arbeiten²¹⁾, nach denen $Tl(III)$ tetraedrisch umgeben sein sollte.

Es erschien reizvoll eine Lösung dieses Problems durch eine erneute Röntgenstrukturanalyse an einigen Verbindungen dieses Typs zu versuchen, zumal das Vorliegen einer quadratisch-planaren Koordination am $Tl(III)$ durch Halogenidionen nicht völlig auszuschließen ist. Denn in der Zwischenzeit wurden Strukturen wie $M_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ^{17,23,24)} ($M = Cs, Rb, NH_4$) und $[(C_2H_5)_4N]_2[TlCl_5]$ ²⁵⁾ gefun-

den, in welchen analog zu diesen Vorstellungen in einer quasioctaedrischen Umgebung des Thallium(III) eine Koordinationsstelle nicht durch Halogenidionen besetzt wird. Diese bleibt entweder ganz frei oder ein Mol Kristallwasser tritt in die Koordination ein.

Ein weiteres Beispiel ist die Struktur von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8\frac{7}{8} \text{H}_2\text{O}$ ¹⁹⁾, einer in der Raumgruppe $I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ mit $Z = 14$ kristallisierenden Verbindung. Das Tl(III) -Ion soll darin oktaedrisch umgeben sein, was wiederum im Widerspruch zu späteren spektroskopischen ²²⁾ Arbeiten steht. Da nur wenige Bromothallate bekannt sind, in denen Tl(III) oktaedrisch umgeben ist, sollte eine endgültige Aufklärung dieser Struktur auch nähere Einsichten in das Koordinationsverhalten des Tl(III) liefern.

Ein weiteres interessantes Problem war, bei den o.g. kubischen Verbindungen den Einfluß des Kristallwassers auf die Strukturen dieser Verbindungen zu studieren. GRUNWALD ¹⁷⁾ untersuchte diese Verhältnisse im System $\text{Tl(III)}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$. Er fand, daß durch Variation der Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner die Stöchiometrie und der Kristallwassergehalt der Reaktionsprodukte beeinflußt werden kann. Er erhielt so Verbindungen

wie $M_3TlCl_6 \cdot H_2O$, M_3TlCl_6 , $M_2TlCl_5 \cdot 2 H_2O$, $M_2TlCl_5 \cdot H_2O$, $MTlCl_4$ mit unterschiedlichem Thallium-Chlor-Verhältnis und unterschiedlichem Gehalt an Kristallwasser. Für die Systeme $Tl(III)/Br^-/H_2O$ und $Tl(III)/I^-/H_2O$ dagegen liegen noch keine detaillierten Untersuchungen vor. Zwar sind hier, wegen der Bevorzugung der Koordinationszahl vier, auch keine so komplizierten Verhältnisse zu erwarten, andererseits ist aus der Literatur ²⁶⁾ bekannt, daß die Tetraiodothallate sowohl wasserhaltig, als auch wasserfrei in der gleichen Struktur kristallisieren. Dies wirft die Frage nach der Rolle des Wassers in diesen Verbindungen auf.

Lösungsmittelfreie Tetrabromothallate(III) werden nur mit großen Gegenkationen beschrieben ²⁷⁾, wobei $CsTlBr_4$ ebenfalls in kubischer Struktur kristallisieren soll ²⁰⁾. Es erschien deshalb lohnenswert, die Darstellung und Charakterisierung weiterer lösungsmittelfreier Tetrabromothallate mit kleineren Kationen zu versuchen.

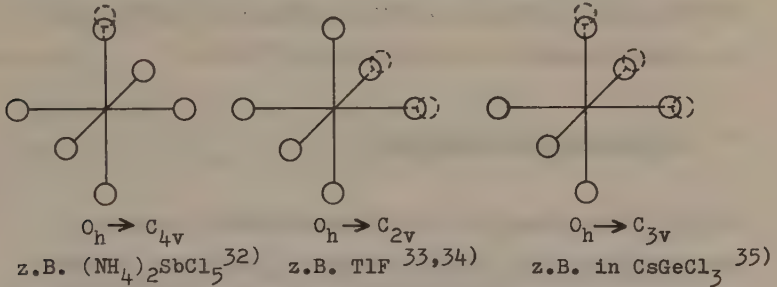
III. LITERATURÜBERBLICK

Viele der heute bekannten Thalliumhalogenide und Halogenothallate wurden bereits Ende des vorigen Jahrhunderts²⁸⁻³⁰⁾ beschrieben. Trotz der in den letzten Jahren erzielten Fortschritte bei der Strukturaufklärung dieser Verbindungen sind noch viele interessante Probleme ungelöst. Wichtigster Aspekt dieser Arbeiten ist die Aufklärung und Systematisierung der Koordinationsverhältnisse am Thallium(III)-Ion. Aber auch Thallium(I)-Verbindungen bieten wegen der Auswirkungen des freien Elektronenpaares interessante Probleme. Es soll deshalb im nachfolgenden Überblick zunächst auf Thallium(I)-Verbindungen eingegangen werden.

1. Thallium(I)-Verbindungen

Bei den Thallium(I)-Verbindungen sind Verzerrungen der Koordinationspolyeder hauptsächlich dem freien Elektronenpaar zuzuschreiben³¹⁾, denn Ionen mit einem äußeren zweifach besetzten s-Orbital, wie Tl(I), Pb(II), Bi(III), Te(IV), unterscheiden sich von anderen Ionen mit vollbesetzter Schale dadurch, daß sie einen tiefliegenden angeregten Zustand $(ns)^1 (np)^1$ besitzen. Aus Gründen der

Orbitalsymmetrie können aber nur antisymmetrische Schwingungen diese beiden Orbitale beeinflussen. Wird nun ein Oktaeder in einer der nachfolgenden Arten deformiert:



dann wird durch Mischen der s-p-Orbitale Energie gewonnen. Diese wirkt somit den Kräften entgegen, die den Oktaeder in seiner regulären Form halten. Ist der s-p-Abstand genügend klein, so kommt es zu einer Destabilisierung der regulären Form. Dadurch kommt es z.B. in TlF ^{33,34)} zu einer verzerrten NaCl-Struktur. Diese Auswirkung des Thallium(I)-Ions auf solche hochsymmetrischen Gitter wird technisch ausgenutzt. So werden z.B. durch Einbau von geringen Anteilen Thalliumiodid in Natriumiodid-Kristalle elektronische Störstellen erzeugt. Derartig dotierte Kristalle werden als Szintillationszähler benutzt³⁶⁾.

Das Thallium(I)-Ion kann aber auch völlig regelmäßig

von Halogenidionen umgeben sein. Dies ist der Fall in TlCl und TlBr , die beide CsBr -Struktur besitzen. Auch in den valenzgemischten Verbindungen $\text{Tl}[\text{TlBr}_4]$ ⁶⁾ und $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$ ^{4,5)} besitzt das Thallium(I)-Ion einen relativ schwach gestörten Koordinationspolyeder.

2. Thallium(III)-Halogenide

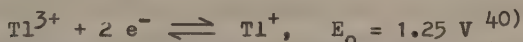
In TlF_3 , das rhombisch in der Raumgruppe $P nma$ mit $z = 4$ kristallisiert, ist das Thallium(III) neunfach in Form eines tricapped trigonalen Prismas umgeben, wobei allerdings ein Fluor-Atom etwas weiter entfernt ist, so daß man auch von einer achtfachen Koordination sprechen kann ³⁷⁾.

Dagegen weist das Thallium(III) in TlCl_3 ³⁸⁾ eine oktaedrische Umgebung auf. Die Strukturen der isomorphen Tetrahydrate $\text{TlCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{TlBr}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind noch nicht aufgeklärt. TlI_3 ³⁹⁾ schließlich ist keine Thallium(III)-Verbindung, sondern liegt als $\text{Tl}^+(\text{I}_3)^-$ vor. Es ist isomorph mit CsI_3 und NH_4I_3 .

3. Valenzgemischte Verbindungen

Die Verhältnisse bei der Bildung dieser Verbindungen

sind äußerst kompliziert, denn es überlagern sich hier zwei Effekte. Zum einen bildet Thallium(III) mit den Bromid- und Chlorid-Ionen sehr viel stabilere Komplexe als Thallium(I), zum anderen ist auf Grund des Redox-Potentials



in wässriger Lösung die Oxidationsstufe I stark bevorzugt.

Die valenzgemischten Verbindungen sind schon gut untersucht. Man kennt valenzgemischte Fluorothallate(III) der Zusammensetzung Tl_2F_3 , Tl_3F_5 , TlF_2 und Tl_3F_7 ^{41,42)}. Wegen der formalen Analogie zu entsprechenden Chloro- und Bromothallaten sind die Strukturen von TlF_2 und Tl_2F_3 interessant. TlF_2 kristallisiert rhombisch in einer Überstruktur des TlAlF_4 -Typs. In dieser Struktur sind TlF_6 -Oktaeder zweidimensional über Ecken zu Schichten verknüpft. Isotyp dazu sind RbTlF_4 und CsTlF_4 ⁴³⁾. Tl_2F_3 dagegen kristallisiert kubisch. Tl(I) soll darin einen Teil der Gitterplätze des dreiwertigen Kations besetzen ⁴²⁾.

Bereits 1915 vermutete BENRATH ⁴⁴⁾, daß es sich bei den Chloroverbindungen Tl_2Cl_4 und Tl_4Cl_6 um valenzgemischte

Verbindungen handelt, die als $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ bzw. $\text{Tl}_3^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ formuliert werden müssen. Von RATH ²⁴⁾ konnte die frühere Vermutung, daß im Chlorosystem noch weitere Phasen vorliegen bestätigt werden. Allerdings konnte die Struktur von Tl_4Cl_6 erst in jüngster Zeit vollständig gelöst werden ⁴⁵⁾. Das Thallium(III)-Ion ist darin oktaedrisch von sechs Chloridionen umgeben. Eine tetraedrische Umgebung am Thallium(III) findet man dagegen in Tl_2Cl_4 ^{4,5)}. Diese Verbindung ist hochsymmetrisch (Raumgruppe $\text{I } 4_1/a$, $z = 4$) und läßt sich als eine Überstruktur der CaF_2 -Struktur betrachten, wobei die Elementarzelle längs der c-Achse verdoppelt ist. Ebenfalls tetraedrische Koordination des Thallium(III) wurde in " TlClBr " gefunden ^{5,7)}. Diese Verbindung ist Glied einer Mischkristallreihe $\text{TlCl}_{2-x}\text{Br}_x$ ($0.28 < x < 1.75$) und kristallisiert rhombisch in der Raumgruppe $\text{P } 2_12_12_1$. Tetraedrische Umgebung findet man auch in Tl_2Br_4 ⁶⁾, das in der GaCl_2 -Struktur kristallisiert (Raumgruppe $\text{P } nna$, $z = 4$). Trotz der Tatsache, daß in diesen drei Halogenothallaten die gleiche Baugruppe (TlX_4 -Tetraeder) und das gleiche Kation (Tl^+) vorliegen, unterscheiden sich diese Strukturen durch die unterschiedliche Anordnung der Tetraeder erheblich voneinander. Von Tl_4Br_6 liegt noch keine Strukturuntersuchung vor.

Im Iodosystem wurde in diesem Zusammenhang bisher nur Tl_3I_4 ⁸⁻¹²⁾ beschrieben. Die Struktur dieser Verbindung, die in der Raumgruppe $P \frac{6}{m} 3 \text{cm}$ kristallisiert ¹²⁾, ist noch nicht völlig geklärt. Sie weist jedoch deutliche Analogien auf zur Struktur der von RABENAU et al. ¹³⁻¹⁵⁾ synthetisierten und aufgeklärten Verbindungen der Reihe $[\text{Tl}_6\text{I}_6\text{M}_{2/n}]^{n+}[\text{I}_4]^{2-}$ mit $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Au}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$. Diese Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P \bar{6} 2 \text{c}$ und weisen eine Röhrenstruktur auf. Pro Elementarzelle befinden sich parallel zur hexagonalen c-Achse drei Kanäle. Zwei Kanäle werden von $[\text{I}_4]^{2-}$ -Ionen besetzt, während der dritte Kanal aus flächenverknüpften I_6 -Oktaederketten gebildet wird. Dieser Kanal nimmt auch das Kation M^{n+} auf. Diese Oktaederketten werden durch Thallium verknüpft. Es ergeben sich unter Einbeziehung der $[\text{I}_4]^{2-}$ -Ionen TlI_9 -Polyeder.

Die Bildung von valenzgemischten Verbindungen läuft aber anscheinend nur dann ab, wenn keine M^+ -Ionen, die Thallium(I) ersetzen können, vorhanden sind. So sind bis jetzt noch keine valenzgemischten Verbindungen bekannt, bei welchen das Thallium(I) teilweise durch andere einwertige Kationen ersetzt ist. Jedoch läßt sich, wie GRUNWALD ^{17,18)} gezeigt hat, im System $\text{M}[\text{TlCl}_4]$ das Thal-

lium(I) durch Alkalikationen vollständig ersetzen. Auch Verbindungen wie $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ können als Analoge zu den valenzgemischten Verbindungen Tl_4Br_6 und Tl_4Cl_6 angesehen werden. Hier ist allerdings zusätzlich Wasser in das Gitter eingebaut.

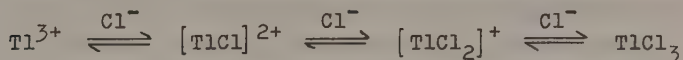
4. Alkalihalogenothallate

Besonders komplizierte Verhältnisse und entsprechend auch viele Strukturen findet man bei Thallium(III)-Halogenokomplexen. Das Thallium(III)-Ion gehört zu den sog. b-Acceptoren d.h. die Komplexstabilität mit Halogenidionen nimmt in der folgenden Reihenfolge ab: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Die b-Acceptoreigenschaften dieses Ions sind aber nicht ganz so stark ausgeprägt wie z.B. bei dem isoelektro-nischen Quecksilber(II)-Ion. Dort spielen kovalente Bindungen die dominierende Rolle, wobei bevorzugt Bindungen zu wenigen Nachbarn ausgebildet werden. Als Beispiel dient HgBr_2 , das aus linearen HgBr_2 -Molekülen aufgebaut ist. Der Unterschied zwischen Thallium und Quecksilber ist auch am Gang der Bildungsenthalpien ΔH_n bei der Komplexbildung mit Halogenidionen in wässriger Lösung zu sehen ⁴⁶⁾. Während bei Quecksilber(II) die Enthalpien der ersten beiden Stufen ungefähr gleich groß und

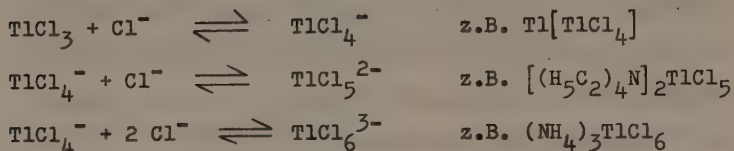
wesentlich größer als die der dritten und vierten Stufe sind, worin sich der Übergang von der linearen zur tetraedrischen Koordination ausdrückt, findet man bei Thallium(III) eine kontinuierliche Abnahme der ΔH_n bis zur vierten Stufe. Bei hoher Chloridionenkonzentration wurden mittels RAMAN-Spektroskopie in wäßriger Lösung auch Hexachlorokomplexe festgestellt ⁴⁷⁾.

In wäßriger Lösung sowie in allen anderen Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften können die Lösungsmittelmoleküle in Konkurrenz zu den Halogenidionen treten. Es finden deshalb in solchen Lösungen, je nach Konzentrationsverhältnissen und relativen Donorstärken, sehr unterschiedliche Reaktionen statt, deren genaue Abläufe aber zum großen Teil nicht geklärt sind. Man kann aber versuchen, mittels der Strukturen isolierbarer Verbindungen Schlüsse über die Vorgänge in Lösung zu ziehen.

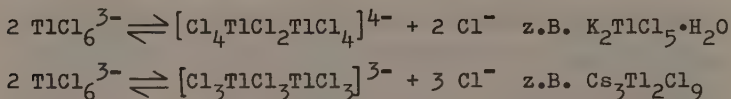
Bei der Reaktion von Tl(III) mit Chloridionen in wäßriger Lösung kommt es durch Anlagerung von drei Chloridionen an Thallium(III) zunächst zur Bildung von $TlCl_3$.



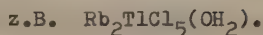
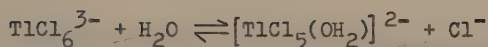
Weitere Anlagerung von Chloridionen führt zu isolierten anionischen Polyedern, die in Gitterstrukturen stabilisiert werden können.



Diese Einzelpolyeder können zu mehrkernigen Komplexen verknüpft werden.



Diese polynuclearen Komplexe konnten bisher in Lösung nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Komplex wurde jedoch an Hand von Thallium-NMR-Messungen postuliert ⁴⁸⁾, und im Hg(II)/Cl-System wurden mittels Röntgenbeugung in wäßriger Lösung Bruchstücke von kettenverknüpften Oktaederketten gefunden ⁴⁹⁾, so daß ähnliche Verhältnisse im Tl(III)/Cl-System anzunehmen sind. Schließlich können auch noch Wassermoleküle in den Koordinationspolyeder mit eingebaut werden:



Im Bromo-System sind auf Grund der bisher gefundenen Verbindungen ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Es kommt auch dort zur Bildung von Tetra-, Hexa- und Enneabromothallaten(III) in Festkörperstrukturen, während bei den Iodothallaten bisher nur Tetraiodothallate(III) gefunden wurden. Hier scheint wegen des stark kovalenten Charakters der Bindungen eine höhere als die gefundene Viererkoordination nicht möglich zu sein. Bei den Fluorverbindungen jedoch wurde bisher in wäßriger Lösung noch keine Komplexbildung festgestellt. Mit den Fluoridionen bildet Thallium(III) rein elektrostatische Verbindungen. Man findet deshalb im Festkörper die höchsten Koordinationszahlen. So hat Thallium(III) im β - NaTlF_4 und LiTlF_4 die Koordinationszahl acht (Überstrukturen des CaF_2 -Typs) ^{50,51}). Ebenfalls in Überstrukturvarianten dieses Typs kristallisieren KTlF_4 und α - NaTlF_4 ^{52,53}). Aber hier hat Thallium(III) nur noch die Koordinationszahl sieben, wobei die kubische Zelle trigonal verzerrt wird. In RbTlF_4 und CsTlF_4 schließlich findet man, wie bereits bei den valenzgemischten Verbindungen erwähnt ⁴³), die Koordinationszahl sechs mit oktaedrischer Umgebung am Thal-

lium(III). Ebenfalls oktaedrische Umgebung tritt in den Verbindungen K_3TlF_6 , Rb_3TlF_6 und Cs_3TlF_6 ⁵⁴⁾ auf. Diese Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $I \frac{4}{m}$.

Bei den Chloro- und Bromthallaten ist die oktaedrische Koordination am Tl(III) ebenfalls sehr häufig zu finden. $Cs_3Tl_2Cl_9$ ⁵⁵⁾ sowie die isotypen Verbindungen $Cs_3Tl_2Br_9$ und $K_3Tl_2Br_9$ kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe $R \bar{3}c$ und enthalten flächenverknüpfte Doppeloktaeder. Ebenfalls durch vollständige Röntgenstrukturanalyse gesichert ist die oktaedrische Umgebung in den Verbindungen $Co(NH_3)_6[TlCl_6]$ und $Co(NH_3)_6[TlBr_6]$ ⁵⁶⁾. Dort sind die entsprechenden Oktaeder in Form einer NaCl-Struktur gepackt. Widersprüche entstanden dagegen, wie in der Problemstellung dargestellt, hinsichtlich der Koordination an Thallium(III) in den isostrukturellen Verbindungen $Rb_3TlCl_6 \cdot 8/7 H_2O$, $K_3TlCl_6 \cdot 2 H_2O$, $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot H_2O$ und $Rb_3TlBr_6 \cdot 8/7 H_2O$ ^{19,21,22)}. Aus isolierten Oktaedern sind auch die Verbindungen $Cs_2NaTlCl_6$ (Elpasolith-Typ, Raumgruppe $F \bar{m}3m$)⁵⁷⁾ und $M_2TlCl_5(OH_2)$ ($M = NH_4, Rb, Cs$)^{17,23,24)} aufgebaut. Die letzteren kristallisieren in der Raumgruppe $P nma$. Der TlX_5 -Polyeder wird durch ein Wassermolekül zu einem unregelmäßigen Oktaeder ergänzt. Im von GRUNWALD¹⁷⁾ untersuchten

$K_2TlCl_5 \cdot 2 H_2O$ liegen dagegen kantenverknüpfte Doppeloktaeder vor (Raumgruppe $P 2_1/a$ Nr. 14 der Int. Tab.), während im ebenfalls von GRUNWALD untersuchten $(NH_4)_3TlCl_6$ ¹⁷⁾ (Raumgruppe $P nma$) wieder isolierte Oktaeder gefunden wurden.

Bei $(Et_4N)_2TlCl_5$ ²⁵⁾ (Raumgruppe $P 4/n$) und der entsprechenden Indium-Verbindung wurde zum ersten Mal eine quadratisch-Pyramidale Anordnung der Liganden bei einem Nichtübergangsmetall gefunden.

Von $MTlI_4 \cdot 2 H_2O$ ($M = K, NH_4, Rb, Cs$) und $MTlI_4$ ($M = NH_4, K$) wird auf Grund von Pulverdaten angenommen, daß sie mit den bereits erwähnten Alkalitetrabromothallaten(III) isostrukturell sind. Man hat deshalb auch hier dem Thallium(III) eine quadratisch-planare Koordination zugeschrieben²⁶⁾. Zweifelsfrei erwiesen ist eine tetraedrische Umgebung am Thallium(III) bei folgenden Verbindungen:

$CoCl_2(en)_2TlCl_4$ ^{24,58)} (Raumgruppe $P \frac{2}{m}$), $[(Et)_4N]TlCl_4$ ⁵⁹⁾ und den bereits bei den valenzgemischten Verbindungen erwähnten " $TlClBr$ "^{5,7)}, Tl_2Cl_4 ^{4,5)} und Tl_2Br_4 ⁶⁾. Von GRUNWALD^{17,18)} wurden zu Tl_2Cl_4 noch weitere, in der Scheelitstruktur kristallisierende Tetrachlorothallate $MTlCl_4$

(M = NH_4 , K, Rb) gefunden und röntgenographisch untersucht, wodurch auch bei diesen Verbindungen die tetraedrische Koordination gesichert ist. Auf Grund von spektroskopischen Arbeiten wird auch bei den Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{TlX}_4$ ⁵⁹⁾, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{TlX}_4$ ⁴⁷⁾ und $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{TlX}_4$ ⁶⁰⁾ (X = Cl, Br, I) auf Tetraederverbindungen geschlossen.

Ebenfalls gesichert ist die tetraedrische Umgebung bei $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{TlI}_4 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ⁶¹⁾.

IV. WASSERHALTIGE TETRABROMOTHALATE(III)

1. Einführung

Vor einer Beschreibung dieser Verbindungen soll auf die Rolle des Wassers in Kristallen anorganischer Substanzen eingegangen werden. Wasser kann auf unterschiedlichste Art in solche Verbindungen eingebaut bzw. eingelagert werden und die Rolle von einem strukturbildenden Element bis zu einem jederzeit ersetzbaren bzw. austauschbaren Bestandteil einnehmen.

Als strukturbildendes Element liegt Wasser in Gashydraten, z.B. im Chlorhydrat $\text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ⁶²⁾, vor. Wassermoleküle bilden über Wasserstoffbrücken ein lockeres Gerüst aus pentagonalen Dodekaedern. Die Chlormoleküle sind ziemlich regellos in den tetrakaidekaedrischen Hohlräumen dazwischen angeordnet. Ebenfalls stark am Aufbau der Strukturen ist das Wasser dort beteiligt, wo es unmittelbar zur Koordination von Kationen oder Anionen beiträgt (Struktur- bzw. Koordinationswasser). Beispiele für solche Verbindungen sind manche "Aquoxide"⁶³⁾ und die bekannten Hexa- und Tetrahydrate wie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ und $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, aber auch Verbindungen wie die der

Reihe $A_2BCl_5(OH_2)$ ($A = K, NH_4, Rb, Cs$; $B = Fe, Ru, In, Tl$), in welchen Wasser eine Koordinationsstelle im Oktaeder um das dreiwertige Kation besetzt. Das Wasser kann aber auch, wie in $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, über Wasserstoffbrücken an Anionen gebunden sein. Dort werden über Wasserstoffbrücken durch jeweils ein Wassermolekül zwei Sulfationen zusammengehalten, während die restlichen vier Wassermoleküle das Kation koordinieren. Dieses "Anionenwasser" wird beim Erhitzen der Substanz äußerst lange festgehalten und bleibt, anders als die restlichen vier Wassermoleküle, bis zu $250^\circ C$ im Kristall ⁶⁴⁾. Wasser kann aber auch ganz lose im Kristall eingelagert sein, sei es, daß die Wassermoleküle zwar feste Gitterplätze besetzen, aber nicht mehr zur Koordination von Kationen oder Anionen beitragen ("Kristallwasser"), oder daß es sich relativ frei beweglich und austauschbar in Hohlräumen befindet ("Gitterwasser"). Letzteres ist in den Zeolithen der Fall. Dort kann der Wassergehalt variieren und der Einfluß auf die Strukturen ist gering.

Als Kriterien für die Festigkeit der Bindung des Wassers im Kristall dienen

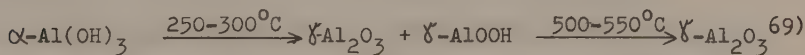
a) die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese kann an Hand der Schwingungsfrequenzen im IR-

Spektrum ⁶⁵⁾ für die OH-Valenz- bzw. OH-Deformations-
schwingung oder durch Röntgenstrukturanalyse bzw.
Neutronenbeugungsmessungen ermittelt werden. So lie-
gen z.B. die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenz-
schwingung bei Hydroxiden im Bereich von 3600 bis
1600 cm⁻¹. Mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbin-
dung nimmt die OH-Valenzschwingungsfrequenz ab, während
die der Deformationsschwingung ansteigt ⁶⁶⁾.

b) der Ablauf des thermischen Abbaus von wasserhaltigen
Verbindungen ^{67,68)}.

Hydroxide wie Al(OH)₃ geben das Strukturwasser erst
bei höheren Temperaturen und in mehreren Stufen ab.



In Verbindungen mit Kristallwasser, wie CaHPO₄ · 2 H₂O,
dagegen erfolgt die Wasserabgabe bereits bei tiefe-
ren Temperaturen und in Form einer definierten Stufe,
während das Gitterwasser z.B. von Zeolithen über einen
großen Temperaturbereich hinweg abgegeben wird, was zu
schlecht ausgeprägten Stufen in der TGA-Kurve führt.

Nach den Vorstellungen von WATANABE ²⁰⁾ et al. ist
bei den Tetrabromothallaten Wasser direkt in die Ko-
ordinationssphäre der Thallium(III)-Ionen eingebaut.

Es sollte somit ohne Strukturveränderung nicht daraus entfernbar sein. Dies widerspräche allerdings den Ergebnissen von KASHIWAGI ²⁶⁾ et al., nach denen die Tetraiodothallate sowohl kristallwasserhaltig als auch wasserfrei in der gleichen Struktur vorkommen. Nimmt man andererseits an, daß das Wasser in diesen Verbindungen nur als Gitterwasser eingelagert ist, sollte es auch möglich sein, außer dem von WATANABE ²⁰⁾ et al. erwähnten CsTlBr_4 , weitere wasserfreie Tetrabromothallate mit kubischer Struktur zu erhalten.

2. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurde nach PRATT ²⁸⁾ bzw. nach GARROTE ⁷⁰⁾ vorgegangen. Es wurde zunächst durch Oxidation von Thalliumbromid mit Brom eine wäßrige TlBr_3 -Lösung hergestellt. Anschließend wurde das entsprechende Alkalibromid zugesetzt. Es wurde stets das Molverhältnis $\text{TlBr}_3 : \text{MBr} = 1 : 1$ gewählt, denn im Tl(III)/Br^- -System ist, anders als im Chlorosystem, die Koordinationszahl vier stark bevorzugt. Es bestand somit bei diesem Ansatzverhältnis keine Gefahr, Produktgemische zu erhalten. Bei der Darstellung von $\text{NaTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiTlBr}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurde noch 30%iges H_2O_2

zugesetzt. Die entstandenen Lösungen wurden bei Raumtemperatur langsam eingedunstet. Es entstanden so von allen Verbindungen, mit Ausnahme der Natrium- und der Lithiumverbindung, hellgelbe Einkristalle mit einer Kantenlänge von bis zu zwei Millimetern. Die erhaltenen Kristalle hatten zum größten Teil die Form von Kuboktaedern mit würfeligem oder oktaedrischem Habitus. Es traten auch sechseckige Plättchen auf, die sich aber in den Pulverdiagrammen nicht von den anderen Kristallen unterschieden.

Während die Natrium- und die Lithiumverbindung hygroskopisch sind, geben die Verbindungen mit den Kationen $M = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ beim Stehenlassen an Luft Wasser ab. Es wurden deshalb zu Anfang sehr komplexe Pulverdiagramme erhalten, die sich mit den aus Gandolfi- und Einkristallaufnahmen gewonnenen Erkenntnissen nicht vereinbaren ließen. Um diese Veränderungen der Substanzen zu vermeiden, wurden sie unter Paraffinöl aufbewahrt und auch mit Paraffinöl angeteigt für die Pulveraufnahmen präpariert.

Die Ansätze der Natrium- und Lithiumverbindung wurden über Trockenmittel unter Vakuum eingeengt, bis sich Kri-

stalle bildeten. Diese Kristalle zerfließen an der Luft sehr schnell, was eine Analyse dieser Verbindungen erschwerte. Es können deshalb für die Lithiumverbindung noch keine sicheren Analysenwerte angegeben werden. Die Pulverdiagramme dieser Verbindungen zeigten wie die der übrigen Tetrabromothallate(III) dieser Reihe ein kubisches Linienmuster. Auf allen Diagrammen waren aber zusätzliche Linien vorhanden, die noch nicht zugeordnet werden konnten.

Tabelle 2.1. Analysenergebnisse in %

Verbindung	M	Tl	Br	H ₂ O	
CsTlBr ₄ ·H ₂ O	19.4	30.3	47.3	2.7	berechnet
	19.4	29.7	47.9	2.6	gefunden
RbTlBr ₄ ·H ₂ O	13.6	32.6	50.9	2.9	berechnet
	13.5	32.5	50.9	3.3	gefunden
KTlBr ₄ ·2 H ₂ O	6.5	34.1	53.4	6.0	berechnet
	6.7	33.7	54.4	5.6	gefunden
NH ₄ TlBr ₄ ·2 H ₂ O	3.1	35.4	55.3	6.2	berechnet
	3.3	34.8	56.6	5.0	gefunden
NaTlBr ₄ ·2 H ₂ O	4.0	35.0	54.8	6.2	berechnet
	3.9	34.4	55.7	6.9	gefunden

Die Analysenergebnisse zeigen, daß das Cäsiumtetrabromothallat(III) im Gegensatz zu den bisherigen Berichten in der Literatur, in denen es stets wasserfrei beschrieben wurde, als Monohydrat zu formulieren ist. Dies wurde auch durch thermoanalytische Untersuchungen (s.u.) bestätigt.

Mit Ausnahme der Natrium- und der Lithiumverbindung wurden alle Verbindungen thermoanalytisch untersucht. Dabei zeigen alle Abbaukurven ein ähnliches Bild (s. Abb. 2.1.). Etwas unter 100°C erfolgt die Wasserabspaltung, im Bereich zwischen 100°C und 120°C schmelzen die Verbindungen und bei 250°C bis 300°C erfolgt dann der weitere Abbau. In einer Stufe, die ungefähr bei 500°C endet, werden, wahrscheinlich in Form von TlBr_3 , Thallium und ein Teil des Brom abgegeben. Bei ca 800°C setzt dann die Verdampfung der Alkalibromide ein. Bei der Ammoniumverbindung ist die gesamte Verdampfung wegen der Flüchtigkeit des NH_4Br schon bei ca 600°C abgeschlossen. Die Stufen in der TGA-Kurve sind in der Regel gut ausgeprägt.

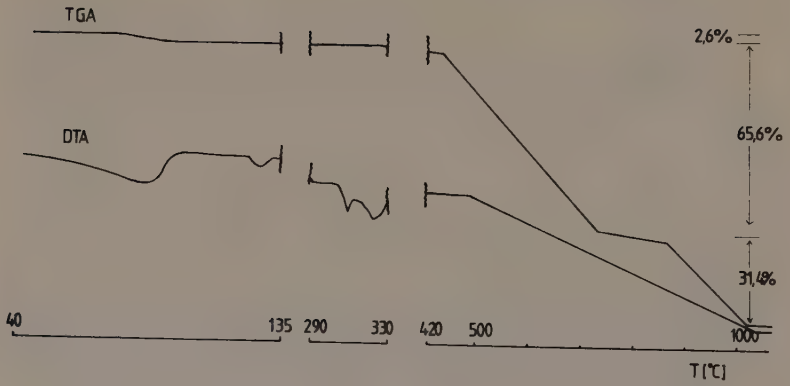


Abb. 2.1. DTA/TGA-Kurven von $\text{CsTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3. Röntgenographische Untersuchungen

3.1. Bestimmung der Gitterkonstanten mit Pulvermethoden

Von allen Verbindungen dieser Reihe wurden Pulveraufnahmen mit einer HUBER-GUINIER-Kamera im Bereich $1^\circ < \vartheta < 89^\circ$ angefertigt. Durch Aufnahmen im Rückstrahlbereich sollten bei diesen kubischen Verbindungen durch eindeutige Zuordnungsmöglichkeit von Reflexen Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen möglich sein, da bis zu 88 standardisierte Meßwerte erhalten wurden. Es zeigte sich jedoch, daß die Verbindungen offensichtlich nicht immer mit gleichem Wassergehalt kristallisieren, was eine gewisse Schwankung bei den Gitterkonstanten zur Folge hat. So wurden z.B. bei der Rubidiumverbindung an unterschiedlichen, aus wäßriger Lösung erhaltenen Proben Gitterkonstanten im Bereich von $a_0 = 1876.6$ (5) pm (52 standardisierte Reflexe) und $a_0 = 1867.6$ (6) pm (37 standardisierte Reflexe) gefunden. Diese Abweichung von 10 pm entspricht 0.5 % der Gitterkonstanten und dem 14-fachen der Standardabweichung. Auch bei der Ammoniumverbindung wurden für die kubisch kristallisierende Form unterschiedliche Gitterkonstanten gefunden; die Schwankungsbreite liegt in der gleichen Größenordnung. Die im nachfolgenden angege-

benen Standardabweichungen bei den Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen beziehen sich nur auf die Meßwerte der ausgewerteten Pulveraufnahme. Um die Schwankungsbreite der Gitterkonstanten bei wechselndem Kristallwassergehalt zu erfassen, müßte die angegebene Standardabweichung ungefähr mit dem Faktor 10 - 20 multipliziert werden.

Tabelle 3.1. Kristalldaten der kubischen Tetrabromothalate(III)

Raumgruppe $Fm\bar{3}c - T^5$ (Nr. 219 der Int. Tab.)				
Formeleinheiten pro				
Elementarzelle 24				
Verbindung	Gitterkonstanten (pm)	Formelgewicht (g/mol)	$\rho_{R\ddot{o}}$ $\rho_{P_{yk}}$ (g·cm ⁻³)	
CsTlBr ₄ ·H ₂ O	1868.7 (6)	674.95	4.12	4.03
RbTlBr ₄ ·H ₂ O	1867.6 (7)	627.52	3.87	3.85
NH ₄ TlBr ₄ ·2 H ₂ O	1865.9(5)	578.05	3.52	3.45
KTlBr ₄ ·2 H ₂ O	1854.4 (4)	599.15	3.71	3.67
NaTlBr ₄ ·2 H ₂ O	1848.8 (4)	583.04	3.67	
LiTlBr ₄ ·n H ₂ O	1844.6 (5)	567.04 n = 2	3.60 n = 2	

Es zeigt sich, daß die Gitterkonstanten dieser Verbindungen von der Größe des Gegenkations beinahe unabhängig sind. Einer Änderung des Kationenradius, ausgehend von $\text{LiTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CsTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, um den Faktor 2.8 steht eine Aufweitung der Gitterkonstanten um nur 1.3 % gegenüber. Diese zunächst erstaunliche Tatsache kann mit den großen Unterschieden in der Raumerfüllung bei den Kationen und den Anionen erklärt werden. So hat nach BILTZ ⁷¹⁾ das $[\text{TlBr}_4]^-$ -Anion eine Raumerfüllung von 104 cm^3 , während das Cäsium-Ion 26 cm^3 und das Lithium-Ion $1 - 2 \text{ cm}^3$ beanspruchen.

Tabelle 3.2. Raumerfüllung bei den kubischen Tetra-bromothallaten(III)

Verbindung	Molvol. ber. (cm^3/mol)	Molvol. gef. (cm^3/mol)	Abweichung vom ber. Wert in %
$\text{CsTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	147.3	163.8	+ 10.6
$\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	141.3	162.1	+ 14.7
$\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	160.1	164.3	+ 2.6
$\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	156.6	158.9	+ 1.5
$\text{NaTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	147.1	159.9	+ 8.0
$\text{LiTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ $n = 2$	142.6	157.5	+ 10.5

Ein Vergleich der nach den Rauminkrementen ⁷¹⁾ berechneten Molvolumina mit den experimentell gefundenen zeigt, daß die Gitter dieser Verbindungen im Vergleich zu den berechneten Werten erheblich aufgeweitet sind. Dies kann damit erklärt werden, daß die $[\text{TlBr}_4]^-$ -Gruppen sich nicht so dicht anordnen lassen wie die entsprechenden Einzelionen. Am geringsten ist die Aufweitung bei $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Dies ist damit zu erklären, daß diese Verbindungen, im Vergleich zu $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei ähnlichem Radius des Kations zwei Moleküle Kristallwasser einlagern.

3.2. Präparation der Einkristalle

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnenen Einkristalle waren wegen anhaftender mikrokristalliner Bestandteile sehr schwer sauber zu präparieren. Die mechanische Reinigung unter Paraffinöl gelang nie vollständig; wegen der Empfindlichkeit der Kristalle konnten keine Kugeln geschliffen werden. Zur Vermeidung von Intensitätsverfälschungen als Folge der hohen linearen Absorptionskoeffizienten wurde versucht, möglichst kompakte Kristalle für die Intensitätsmessung zu finden oder zurechtzuschneiden. Bei $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der stabil-

sten Verbindung dieser Reihe, gelang das Rundlösen der Kristalle mit Isoamylalkohol. Im einzelnen wurde so verfahren, daß die in n-Heptan von der Schutzflüssigkeit Paraffinöl befreiten Kristalle unter n-Heptan zu kompakten Stücken zurechtgeschnitten und unter mikroskopischer Kontrolle kurz in Isoamylalkohol bewegt wurden. Das Lösungsmittel wurde anschließend durch Waschen in n-Heptan schnell entfernt. Auch bei mehrfacher Wiederholung dieses Vorgangs wandelten sich die meisten Kristalle aber nicht zu Kugeln um, sondern mehr zu tetraederförmigen Gebilden. Die zu röntgenographischen Untersuchungen verwendeten Kristalle wurden nach dem Aufkleben auf Quarzfäden mit Zweikomponentenkleber umhüllt.

4. Strukturuntersuchungen an kubischen Tetrabromothallaten(III)

4.1. Strukturuntersuchungen an $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.1.1. Intensitätsmessung

Zur Diffraktometermessung wurde ein nach der in Abschnitt 3.2. geschilderten Weise behandelter Kristall mit näherungsweise Kugelform und einem mittleren Radius

von $r = 0.11$ mm verwendet. Die Intensitätsmessung erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit Ag-K $_{\alpha}$ -Strahlung im ω -Scan. Die Verwendung einer Ag-Röhre an Stelle einer Mo-Röhre brachte eine deutliche Verringerung des linearen Absorptionskoeffizienten ($\mu_{\text{AgK}\alpha} = 195.0 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 352.3 \text{ cm}^{-1}$).

Meßbedingungen:

Meßbereich: $3^{\circ} \leq \vartheta \leq 25^{\circ}$

Scangeschwindigkeit: $0.2^{\circ}/\text{sec}$

Scanbreite: $0.9^{\circ} + 0.2^{\circ} \tan \vartheta$

Untergrund: jeweils mit Hälfte der Scan-Meßzeit zu beiden Seiten des Reflexes

Absorptionskorrektur für Kugelproben nach WEBER ⁷²⁾

Maximale Scanzahl pro Reflex

bis zu einer Gesamtzählrate

von 1000 Einheiten: zehn Scans

Anzahl der unabhängigen Reflexe: 519

Linearer Massenschwächungskoeff.: $\mu_{\text{AgK}\alpha} = 195.0 \text{ cm}^{-1}$

Durchschnittliches $\mu \cdot r: \approx 2.15$

4.1.2. Entwicklung des Strukturmodells

Die Reflexe wurden in der mit Hilfe von Einkristallaufnahmen gefundenen zentrischen Raumgruppe $F \frac{4}{m} \frac{3}{c}$ gemittelt. Auf Grund der pyknometrischen Dichtebestimmung war, im Einklang mit den Ergebnissen WATANABES²⁰⁾, mit 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle zu rechnen. In der o.g. Raumgruppe stehen zwei 24-zählige parameterfreie Punktlagen mit der Lagesymmetrie $\bar{4}2m$ und $\frac{4}{m}$ zur Verfügung. Da auf Grund von spektroskopischen Befunden am Thallium Tetraedersymmetrie erwartet wurde, schied die Lage mit der Symmetrie $\frac{4}{m}$ für eine Besetzung mit Thallium aus. Diese Lage war von WATANABE als Thalliumlage gewählt worden. Er erhielt dadurch eine quadratisch planare Umgebung am Thallium.

Der im Anschluß an die Mittelung durchgeführte E-Test deutete auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe hin. Als weiteres Indiz für Azentrizität wurde die Tatsache genommen, daß sich die Kristalle beim Rundlösen eher zu tetraederförmigen als zu kugelförmigen umwandelten. Es wurde deshalb in der azentrischen Untergruppe $F \bar{4}3c$ weitergerechnet. Dort stehen ebenfalls zwei parameterfreie 24-zählige Punktlagen zur Verfügung (La-

gesymmetrie jeweils $\bar{4}$). Diese Lagen bilden für sich weiterhin eine zentrische Anordnung und entsprechen den 24-zähligen Punktlagen der zentrischen Raumgruppe. In der ersten FOURIER-Synthese wurde Thallium auf die Lage $1/4\ 0\ 0$ eingegeben. Es tauchten zwei Elektronendichtemaxima auf 96-zähligen Lagen auf, die die Thalliumlage jeweils tetraedrisch umgaben und durch die Translation $1/2\ 0\ 0$ ineinander überführbar waren. Dadurch wird für die Lage $1/4\ 0\ 0$ eine annähernd würfelförmige Umgebung erzeugt. Durch Besetzung einer der beiden Lagen mit Br^- sank der R-Wert auf 0.25. Eine anschließende FOURIER-Synthese ergab ein starkes Maximum auf der achtzähligen Lage bei 000. Nach einer Besetzung dieser Position durch Rubidium konnten auf allgemeinen Lagen zwei Elektronendichtemaxima erhalten werden, die in der Elektronendichte etwa einem Natrium-Atom entsprachen. Diese Lagen wurden statistisch mit Rubidium besetzt. Bei festgehaltenem U-Wert und freigegebenen Besetzungsfaktoren zeigte sich, daß beide Lagen gleich stark zu 0.0833 mit Rubidium besetzbar sind. Anschließend wurden die Temperaturfaktoren von Thallium, Brom und Rubidium auf der Lage 000 anisotrop verfeinert. Aus einer anschließenden Differenzen-FOURIER-Synthese wurde ein weiteres, sehr schwaches Maximum auf einer allgemeinen Lage gefunden.

Auf diese Lage wurde schließlich Wasser mit dem Besetzungsfaktor 0.25 eingegeben. Die anschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome auf vollbesetzten Lagen führte unter Verwendung aller Daten zu einem R-Wert von 0.156 bzw. $R_w = 0.082$

$$(R_w = \frac{\sum (|F_o - F_c| \cdot \sqrt{w})}{\sum (F_o \cdot \sqrt{w})} \quad \text{mit } w = 2.1818/\sin^2(\theta) + 0.000001 F^2).$$

Die Verschiebungen der Koordinaten waren im letzten Zyklus kleiner $4 \cdot 10^{-2}$ der Standardabweichungen. Das schlechte Konvergenzverhalten, das sich in der großen Differenz zwischen R und R_w und im hohen R-Wert zeigt, war zunächst nicht erklärlich, zumal Absorptionseffekte bei der verwendeten Kristallform trotz des relativ hohen μ -Wertes keinen derartigen Einfluß zeigen sollten. Es wurde deshalb vermutet, daß viele schwache Reflexe, die entsprechend unsichere Meßwerte liefern, für dieses Verhalten verantwortlich sind. Um dies nachzuprüfen, wurden stufenweise schwache Reflexe bis zu einer gewissen Intensität unterdrückt.

Tabelle 4.1.1. Ergebnisse der Untersuchungen mit verkürztem Datensatz nach $\zeta(I)$

Intensität der unterdrückten Reflexe	Anzahl der Reflexe	R-Wert	Reflex-Parameter-Verhältnis
0 $\zeta(I)$	519	0.1564	21
0.75 $\zeta(I)$	505	0.152	20
1.5 $\zeta(I)$	454	0.150	18
2.25 $\zeta(I)$	369	0.111	15
3 $\zeta(I)$	290	0.063	12

Es zeigt sich, daß sich der R-Wert durch Herausnehmen der schwachen Reflexe drastisch verändert. Dieses Vorgehen ist aber trotzdem problematisch, da durch das Herauslassen der schwachen Reflexe Information verlorengeht und eine Verfälschung des Datensatzes eintritt. Bei einer weiteren Überprüfung des Datensatzes zeigte sich, daß mit zunehmendem $\mathcal{Q}$ -Wert, vor allem bei $\mathcal{Q} > 20^\circ$, der Anteil der schwachen Reflexe am Datensatz stark überwog. Daraufhin wurde der Datensatz gemäß Tabelle 4.1.2. stufenweise reduziert.

Tabelle 4.1.2. Ergebnisse der Untersuchungen mit verkürztem Datensatz nach $\mathcal{N}$

Meßbereich	Anzahl der Reflexe	R-Wert	Reflex-Parameter-Verhältnis
$3^\circ \leq \mathcal{N} \leq 25^\circ$	519	0.156	21
$3^\circ \leq \mathcal{N} \leq 23^\circ$	412	0.110	16
$3^\circ \leq \mathcal{N} \leq 20^\circ$	282	0.067	11
$3^\circ \leq \mathcal{N} \leq 18^\circ$	211	0.049	8

Ein Vergleich des reduzierten Datensatzes auf $\mathcal{N} = 20^\circ$ mit den gesamten Daten zeigt, daß es sich bei den Reflexen mit $\mathcal{N} > 20^\circ$ vorwiegend um schlecht gemessene Werte handelt, deren Intensitäten meist nur geringfügig über dem Untergrund lagen. Diese Meßwerte werden zusätzlich noch dadurch verfälscht, daß bei der hier vorgenommenen Datenauswertung, vor der Mittelung der Daten, Meßwerte mit negativen Intensitäten eliminiert werden. Dies führt beim Vorhandensein von Meßwerten mit statistischen Zählraten von Null, besonders bei hohen $\mathcal{N}$ -Werten, zu systematischen Verfälschungen des Datensatzes. Ein Vergleich der mit vollständigem Datensatz gefundenen Atomkoordinaten mit den durch Vernachlässigung der Daten über $20^\circ \mathcal{N}$ erhaltenen ergibt bei Rb2 und Rb3 beträcht-

liche Unterschiede. Es zeigte sich, bei der Berechnung von Atomabständen, daß die Verwendung der aus dem gesamten Datensatz erhaltenen Atomkoordinaten zu einem zu kurzen Rb3-Br-Abstand führt (316 pm). Es wurde deshalb mit dem auf einen Bereich von 20° beschränkten Datensatz weitergerechnet, der ein chemisch sinnvolles Modell lieferte. Bei der Verfeinerung betrugen die Verschiebungen im letzten Zyklus bei den Koordinaten maximal $3 \cdot 10^{-2}$ der Standardabweichung.

Tabelle 4.1.3. Atomkoordinaten und thermische Parameter von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle an.

Atom	Koordinaten ges. Datensatz	therm. Parameter ges. Datensatz	Koordinaten Datens. bis 20°	therm. Parameter Datens. bis 20°	Besetzungs- faktor
Tl	x: 0.25 y: 0 z: 0	U_{11} : 0.04461 (76) U_{22} : 0.06755 (66) U_{33} : 0.06755 (66) $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$	x: 0.25 y: 0 z: 0	U_{11} : 0.04479 (71) U_{22} : 0.06692 (59) U_{33} : 0.06692 (59) $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$	1
Br	x: 0.11438 (12) y: -0.00237 (42) z: 0.17377 (12)	U_{11} : 0.0807 (16) U_{22} : 0.1128 (21) U_{33} : 0.0735 (15) U_{23} : -0.0361 (30) U_{13} : 0.0237 (12) U_{12} : -0.0086 (37)	x: 0.11433 (11) y: -0.00196 (43) z: 0.17371 (11)	U_{11} : 0.0814 (14) U_{22} : 0.1122 (19) U_{33} : 0.0722 (14) U_{23} : -0.0320 (31) U_{13} : 0.0244 (11) U_{12} : -0.0150 (37)	1
Rb1	x: 0 y: 0 z: 0	U_{11} : 0.0765 (16) U_{22} : 0.0765 (16) U_{33} : 0.0765 (16) $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$	x: 0 y: 0 z: 0	U_{11} : 0.0766 (16) U_{22} : 0.0766 (16) U_{33} : 0.0766 (16) $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$	1
Rb2	x: 0.1474 (30) y: 0.1820 (29) z: 0.2351 (32)	U : 0.093 (15)	x: 0.1566 (18) y: 0.1802 (23) z: 0.2005 (18)	U : 0.096 (11)	1/12
Rb3	x: 0.1536 (17) y: 0.1841 (22) z: 0.2930 (18)	U : 0.117 (11)	x: 0.1479 (20) y: 0.1875 (18) z: 0.2670 (18)	U : 0.094 (11)	1/12
H ₂ O	x: 0.2638 (48) y: 0.2226 (31) z: 0.3716 (19)	U : 0.085 (14)	x: 0.2684 (56) y: 0.2263 (49) z: 0.3714 (18)	U : 0.084 (13)	1/4

4.2. Strukturuntersuchung an $\text{KTI} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

4.2.1. Intensitätsmessung und Verfeinerung der Atomparameter

Wegen der Empfindlichkeit der Substanz mußte hier auf ein Rundlösen der Kristalle verzichtet werden. Es wurde ein kompakter Kristall ausgesucht, der die Form eines Kuboktaeders hatte. Die Intensitätsmessung erfolgte mit MoK_α -Strahlung im ω -Scan bei -50°C .

Meßbedingungen:

Meßbereich: $2^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$

Scangeschw.: $0.2^\circ/\text{sec}$

Scanbreite: $1.0^\circ + 0.20^\circ \tan \vartheta$

Untergrundmeßzeit: jeweils die Hälfte der Scanmeßzeit
zu beiden Seiten des Reflexes

Maximale Scanzahl pro Reflex

bis zu einer Gesamtzählrate

von 1000 counts: 2 Scans

Absorptionskorrektur: keine

Anzahl der unabhängigen Reflexe: 147

Linearer Massenschwächungskoeffizient: $\mu_{\text{MoK}_\alpha} = 341.5 \text{ cm}^{-1}$

Durchschnittliches $\mu \cdot r$: 4.0

Zur Modellfindung wurde analog der Strukturbestimmung an $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorgegangen. Es ergab sich für Brom und Thallium sowie für das Kaliumatom K1 das gleiche Modell. Zum Aufsuchen der restlichen Atome wurde nur mit den Reflexen $I > 3 \text{ } \mathcal{G}(I)$ gerechnet. Eine Differenzen-FOURIER-Synthese lieferte zwei Elektronendichtemaxima auf der Lage xxx mit $x = 0.18$ bzw. $x = 0.33$. Diese Lagen sind 32zählig. Es ließ sich jedoch nur dann eine Verfeinerung erreichen, wenn nur eine dieser Lagen ($x = 0.33$) mit K2 zur Hälfte besetzt wurde. Eine weitere Differenzen-FOURIER-Synthese lieferte dann ein weiteres sehr schwaches Elektronendichtemaximum auf allgemeiner Lage. Die Koordinaten waren ähnlich der Wasser-Lage in $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Auf diese Lage wurde Wasser mit den Besetzungsfaktoren von jeweils $1/4$ eingegeben. Damit wird die Bruttoformel $\text{KTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Das restliche Wasser könnte auf der Lage xxx, $x = 0.16$ liegen, denn in o.g. Differenzen-FOURIER-Synthese war an dieser Stelle noch ein sehr schwaches Maximum zu erkennen. Die Eingabe von Wasser auf diese Lage führte aber zu einem sehr hohen U-Wert ($U_{\text{H}_2\text{O}} = 0.37$), so daß diese Lage bei der Verfeinerung nicht besetzt wurde.

Tabelle 4.2.1. Atomparameter in $\text{KtI} \text{Br}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Atom	Koordinaten	Temperaturfaktoren	Besetzungs- faktor
Tl	x: 0.25 y: 0 z: 0	$U_{11}: 0.0122 \text{ (31)}$ $U_{22}=U_{33}=0.0303 \text{ (22)}$ $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$	1
Br	x: 0.1128 (4) y: 0.0091 (7) z: 0.1723 (4)	$U_{11}: 0.0467 \text{ (52)}$ $U_{22}: 0.0147 \text{ (62)}$ $U_{33}: 0.0333 \text{ (47)}$ $U_{23}: 0.0004 \text{ (59)}$ $U_{13}: 0.0177 \text{ (38)}$ $U_{12}: 0.0088 \text{ (63)}$	1
K1	x: 0 y: 0 z: 0	$U_{11}=U_{22}=U_{33}=0.0551 \text{ (149)}$ $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$	1
K_2	x: 0.3261 (37) y: 0.3261 (37) z: 0.3261 (37)	$U : 0.1231 \text{ (35)}$	1/2
H_2O	x: 0.291 (31) y: 0.214 (13) z: 0.345 (19)	$U : 0.25 \text{ (12)}$	1/4

Die Endverfeinerung wurde mit allen Reflexen durchgeführt und führte zu folgenden R-Werten: $R = 0.102$, $R_w = 0.070$, $w = 1.7182 / (\sigma^2(F) + 0.00001 F^2)$. Die Verschiebungen lagen im letzten Zyklus bei den Bromkoordinaten noch bei ca $4 \cdot 10^{-2}$ der Standardabweichung, während sie bei den Wasserkordinaten zum Teil noch 0.4 der Standardabweichung betrugen. Daß die Wassermoleküle nicht besser lokalisiert werden konnten, liegt an der schlechten Qualität des Datensatzes. Die gefundenen Koordinaten für Wasser sind aber plausibel, da auch in der Rubidiumverbindung ähnliche Lagen besetzt sind.

4.3. Strukturuntersuchung an $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

4.3.1. Intensitätsmessung und Verfeinerung der Atomparameter

Zur Intensitätsmessung wurde ein Kristall mit angenäherter Kugelform verwendet. Die Messung erfolgte mit MoK_α -Strahlung im ω -Scan.

Meßbedingungen:

Meßbereich: $2^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$

Scangeschw.: $0.1^\circ/\text{sec}$

Scanbreite: $0.80^\circ + 0.20^\circ \tan \vartheta$

Untergrundmeßzeit: jeweils die Hälfte der Scanmeßzeit
zu beiden Seiten des Reflexes

Maximale Scanzahl pro Reflex bis

zu einer Gesamtzählrate von 800 counts: 2 Scans

Absorptionskorrektur: für kugelförmige Proben nach
WEBER ⁷²⁾

Anzahl der unabhängigen Reflexe: 275

Linearer Massenschwächungskoeffizient: $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 289.7 \text{ cm}^{-1}$

Durchschnittliches $\mu \cdot r$: 2.58

Auch hier wurde für die Lagen von Tl, Br sowie für NH_4 auf der Lage 000 das gleiche Modell wie oben gefunden. Bei diesem Stand der Untersuchung wurden die gefundenen Atome anisotrop eingegeben. Eine Verfeinerung mit sechs Zyklen führte zu einem R-Wert von 0.115. Anschließend wurde mit allen Reflexen $I > 3 \text{ } \langle I \rangle$ eine Differenzen-FOURIER-Synthese durchgeführt. Diese zeigte ein sinnvolles Maximum bei $x = 0.19$, $y = 0.16$, $z = 0.31$. Diese Lage entspricht der der Rb3-Lage in der Struktur von

$\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie der K2-Lage in $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Darauf wurden die restlichen NH_4 -Atome eingegeben. Diese besetzen somit eine 96-zählige Lage statistisch zu $1/6$. Da eine weitere Differenzen-FOURIER-Synthese nochmals ein Maximum an gleicher Stelle ergab, wurde auch noch ein Teil der Wassermoleküle ($1/8$ der möglichen Positionen) auf diese Lage gesetzt. Die restlichen Wasserlagen ließen sich nur schwer feststellen. Es trat aber bei $x = 0.13$, $y = 0.27$ und $z = 0.29$ ein weiteres schwaches Maximum auf, das der Wasserposition in der Rubidium- und in der Kaliumverbindung entspricht. Wegen des schlechten U-Wertes war aber eine Besetzung mit Wasser nur zu einem Achtel möglich. Der so gefundene Wassergehalt der Verbindung entspricht der Formel $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Auf analytischen Wege wurde jedoch gefunden, daß die Verbindung als Dihydrat kristallisiert. Da in der abschließenden Differenzen-FOURIER-Synthese keine weiteren sinnvollen Maxima mehr auftraten, ist anzunehmen, daß trotz des schlechten U-Wertes der Besetzungsfaktor für obige Position doch $3/8$ an Stelle von $1/8$ ist.

Tabelle 4.3.1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Atom	Koordinaten	Temperaturfaktoren	Besetzungsfaktor
Tl	x: 0.25 y: 0 z: 0	U_{11} : 0.0502 (14) $U_{22}=U_{33}=0.0712$ (11) $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$	1
Br	x: 0.11151 (21) y: 0.00576 (56) z: 0.17324 (22)	U_{11} : 0.0942 (30) U_{22} : 0.0950 (37) U_{33} : 0.0808 (26)	1
NH_4 1	x: 0 y: 0 z: 0	U_{11} : 0.207 (28) U_{22} : 0.207 (28) U_{33} : 0.207 (28) $U_{11}=U_{22}=U_{33}=0$	1
NH_4 2 und H_2O 1	x: 0.1970 (92) y: 0.1570 (57) z: 0.3149 (111)	U : 0.216 (50)	1/6 1/8
H_2O 2	x: 0.1352 (110) y: 0.2594 (158) z: 0.2935 (110)	U : 0.142 (47)	1/8

Die endgültige Verfeinerung erbrachte einen R-Wert von $R = 0.114$ und $R_w = 0.077$.

4.4. Strukturbeschreibung und -diskussion

Zur Beschreibung der Struktur kann man sich zunächst auf einen Achtelwürfel der Elementarzelle beschränken, da dieser das Motiv der Struktur enthält. Dieser Teilwürfel wird durch acht Rubidiumatome, die die Würfecken besetzen, gebildet. Die Thalliumatome besetzen in diesem Würfel (Kantenlänge 933.5 pm bei der Rubidiumverbindung) sämtliche Kantenmitten und bilden damit einen regulären Kuboktaeder. Um ca 9° herausgedreht aus der Richtung sämtlicher Kanten dieses Kuboktaeders weist eine Tl-Br-Bindung, so daß am Thallium(III) eine 4+4fache Umgebung entsteht, wobei allerdings die Abstände zu den an Thallium(III) direkt gebundenen Bromatome mit 254 pm wesentlich kürzer sind, als die zu den Bromatomen vom benachbarten Tetraeder (408 pm).

Die Bromatome bilden leicht verzerrte Quadrate. Die auf gegenüberliegenden Flächen des Würfels befindlichen Quadrate sind um einen Winkel von ca 27° gegeneinander verdreht (vergl. Abb. 4.4.1.a). Ihre Diagonalen bilden mit

den Diagonalen der Würfelflächen einen Winkel von ca $\pm 13.5^\circ$. Die Anordnung der Bromatome entspricht somit im Prinzip den Vorstellungen von WATANABE²⁰⁾ (vergl. Abb. 4.4.1.b), jedoch ist der Winkel, um den diese Bromquadrate gegeneinander verdreht sind, wesentlich größer als bei WATANABEs Modell, wo der Winkel bei der Cäsiumverbindung nur 4.8° betragen soll. Zusätzlich sind die Bromatome abwechselnd 6 - 17 pm nach oben und unten aus der Ebene herausgedrückt, während sie bei WATANABE in einer Ebene liegen.

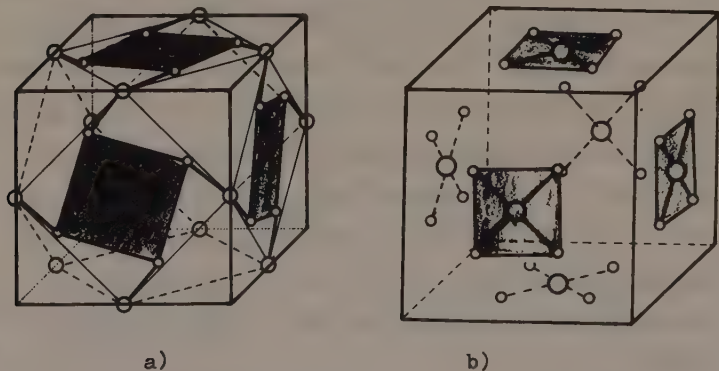


Abb. 4.4.1. a) $1/8$ -Elementarzelle der kubischen Tetra-
bromothallate $\text{MTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Der Übersicht-
lichkeit wegen sind nur drei Bromquadrate
gezeichnet und die Alkalikationen wegge-
lassen worden.
b) $1/8$ -Elementarzelle nach WATANABE. Die drei
in a) gezeichneten Bromquadrate sind her-
vorgehoben.

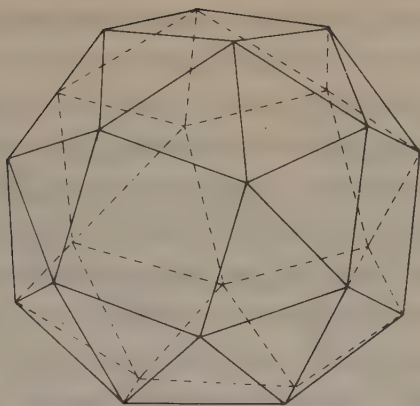


Abb. 4.4.2. 38-Flächen-Polyeder der 24 Bromatome um das Zentrum eines Achtelwürfels in den kubischen $\text{MTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -Strukturen.

Völlig verschieden von dem Modell WATANABES ²⁰⁾ erwies sich aber die Anordnung der Thalliumatome und die der Alkalikationen. So sind die Flächenmitten der Quadrate, wo nach den Vorstellungen dieser Autoren das Thallium sitzen soll, überhaupt nicht besetzt und auf den Kantenmitten sitzen an Stelle der Alkalikationen die Thalliumatome. Dadurch kommt es zu einer tetraedrischen Koordination am Thallium. Die vier Bromatome, die jeweils ein Quadrat auf der Würfelfläche bilden, gehören also nicht einer qua-

dratischen TlBr_4 -Baugruppe, sondern vier verschiedenen TlBr_4 -Tetraedern an. Die Alkalikationen sind auf mehrere kristallographische Lagen verteilt. Ein Drittel der Kationen belegt, wie bereits erwähnt, die Ecken der Teilwürfel. Das entspricht einer ReO_3 -analogen Anordnung von einem Alkalikation, das von sechs TlBr_4 -Tetraedern umgeben wird. Da jede TlBr_4 -Gruppe mit einer Kante zur Koordination des Alkalikations beiträgt, wird eine zwölfache Umgebung in Form eines Ikosaeders erzeugt. Die restlichen zwei Drittel der Kationen besetzen zusammen mit dem Kristallwasser Plätze im Zentrum des Achtelwürfels, den beim CaTiO_3 -Typ vom voluminösen Calcium-Ion belegten Platz mit zwölffacher Umgebung. Da wiederum jeweils zwei der Bromatome eine TlBr_4 -Gruppe zu den Zentren weisen, wird dieser Hohlraum von 24 Bromatomen eingeschlossen (vergl. Abb. 4.4.2.). Dabei wurden bei den Kationen Rb^+ , NH_4^+ und K^+ jeweils unterschiedliche Anordnungen gefunden, d.h. der Platzbedarf des Kations spielt eine große Rolle. Bei der Rubidiumverbindung findet man die Kationen auf zwei Lagen allgemeiner Zähligkeit, die im Rahmen der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung übereinstimmend jeweils zu einem Zwölftel besetzt sind. Jede dieser Lagen bildet für sich einen an den Ecken abgeflachten Tetraeder. Die beiden Tetraeder

ergänzen sich zu einem verzerrten Kuboktaeder bzw. Würfel mit abgeflachten Ecken (siehe Abb. 4.4.3.).

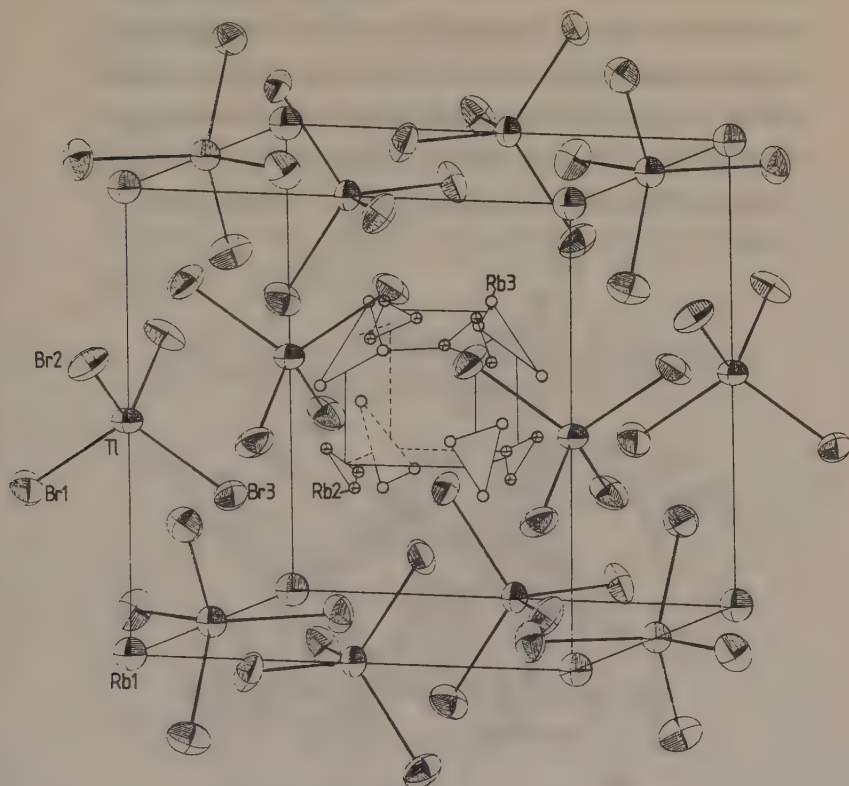


Abb. 4.4.3. $1/8$ -Elementarzelle von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Positionen des Kristallwassers sind nicht eingezeichnet. Die Kennzeichnung der Atome bezieht sich auf Tab. 4.4.1.. Im Zentrum des Würfels liegt der durch Rb2- und Rb3-Lagen gebildete Polyeder.

Jedes Rubidiumatom hat auf diesen Positionen vier Bromnachbarn im Abstand von 325 bis 414 pm, die ein verzerrtes Rechteck bilden. Zusätzlich wird die Koordination durch Wassermoleküle ergänzt. Die Wassermoleküle bilden ebenfalls innerhalb dieser Hohlräume einen verzerrten Oktaeder mit doppelten Spitzen, wobei die zur Verfügung stehenden Positionen zu einem Viertel besetzt sind.

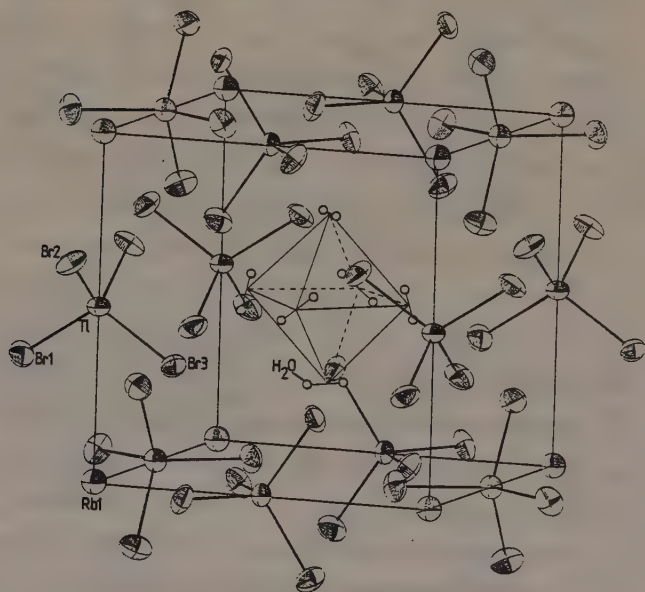


Abb. 4.4.4. $1/8$ -Elementarzone von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ohne Rb2- und Rb3-Positionen). Der von den möglichen Wasserpositionen gebildete Polyeder ist idealisiert eingezeichnet.

Insgesamt sind also die Positionen, die die Alkalikationen und die Wassermoleküle innerhalb dieses Hohlraums einnehmen, idealisiert als Würfel darzustellen. Die Würfellecken bilden Kationenpositionen und werden jeweils von drei Bromatomen koordiniert, während die Flächenmitten von den Wassermolekülen besetzt werden. Abb. 4.4.5. zeigt im Vergleich dazu die reale Anordnung bei $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (für $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vergl. Abb. 4.4.6. und 4.4.7.).

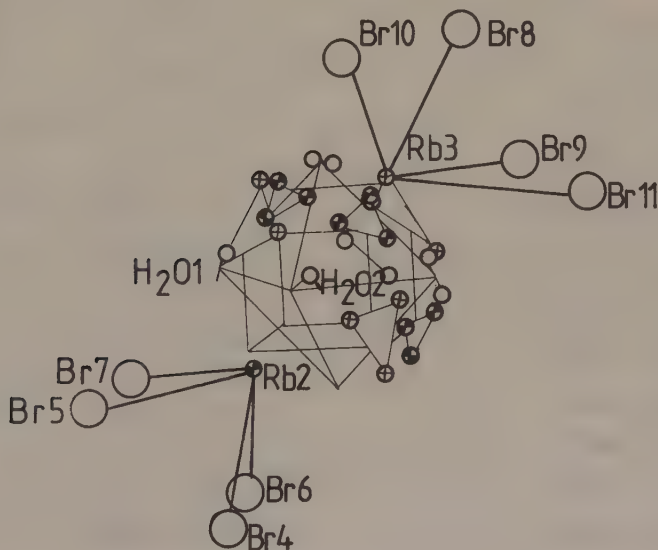


Abb. 4.4.5. Koordinationsverhältnisse der Kationen Rb2 und Rb3 in $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Bei Besetzung der herausgezeichneten Position von Rb2 sind nur die eingezeichneten Rb2-, Rb3- und Wasserpositionen besetzbar.

Tabelle 4.4.1. Wichtige Abstände in $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bezeichnung der Atome gemäß Abb. 4.4.3.,

4.4.4. und 4.4.5.

Atome	Abstände pm
Tl - Br1	256.7 (3)
Tl - Br (benachbarter Tetraeder)	411.7 (3)
Br1 - Br3	427.4 (3)
Br1 - Br2	410.1 (3)
Rb1 - Br	388.6 (5)
Rb2 - Br4	335.9 (3)
Rb2 - Br5	351.4 (4)
Rb2 - Br6	393.1 (3)
Rb2 - Br7	386.5 (5)
Rb3 - Br8	325.3 (4)
Rb3 - Br9	399.3 (4)
Rb3 - Br10	399.0 (3)
Rb3 - Br11	413.7 (3)
H_2O - Br	385 (8) - 337 (7)
$\text{H}_2\text{O1}$ - Rb2	270.6 (98)
$\text{H}_2\text{O2}$ - Rb2	303.6 (98)

Die Winkel im $[\text{TlBr}_4]^-$ -Tetraeder betragen:

Br1 - Tl - Br3: 112.67° (24)

Br1 - Tl - Br2: 107.90° (17)

Bei der Kaliumverbindung ist die Anordnung der Atome innerhalb der genannten Hohlräume etwas anders als bei der Rubidiumverbindung. Dort besetzen die Kaliumionen die Punktlage xxx ($x = 0.33$) zur Hälfte. Diese Punkte bilden einen regulären Tetraeder um die Punktlage $1/4 \ 1/4 \ 1/4$. Diese Lage entspricht der Lage des Rb3 der Rubidiumverbindung, wenn man diese Punktlage zu einem Tetraeder idealisiert. Das Wasser besetzt mit $x = 0.27$, $y = 0.16$, $z = 0.21$ eine ähnliche Position wie in der Rubidiumverbindung. Es ergibt sich damit eine K2-Umgebung von drei Bromatomen ($d_{\text{K-Br}} = 356 \text{ pm}$) und drei Wassermolekülen, deren Positionen allerdings nur sehr ungenau zu bestimmen waren. Damit erhält das Kalium eine stark verzerrte oktaedrische Umgebung.

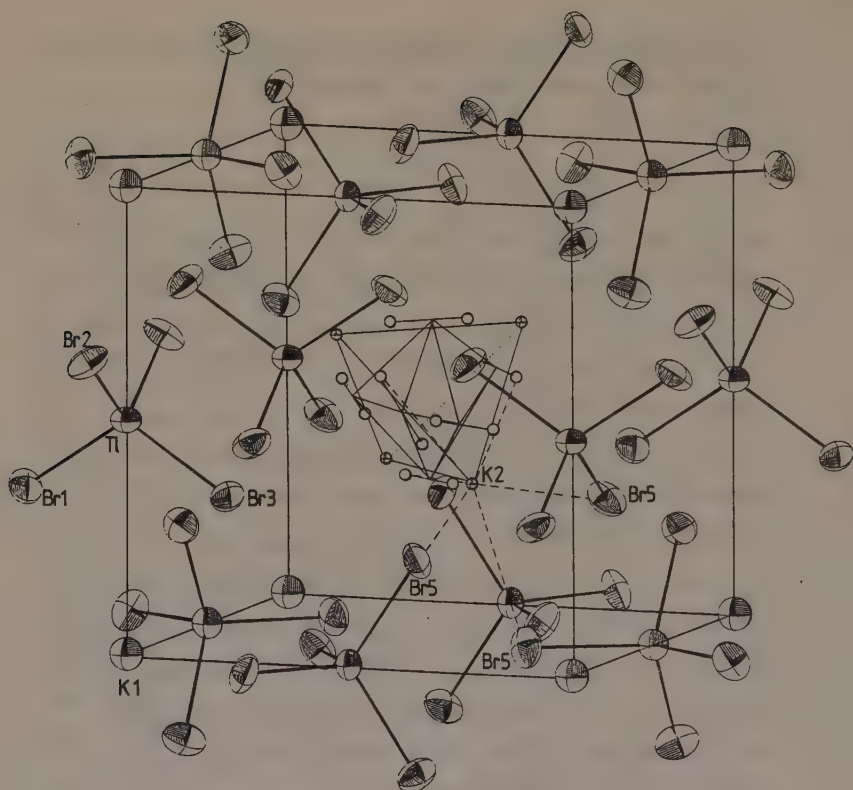


Abb. 4.4.6. 1/8-Elementarzelle von $\text{KTiBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Die Bezeichnungen der Atome beziehen sich auf Tab. 4.4.2.. Die Koordination an K2 ist gestrichelt eingezeichnet, und der K2- bzw. Wasserpolyeder ist angedeutet.

Es zeigt sich, daß auf diesen Positionen aus Platzgründen nur vier der möglichen Wasserpositionen besetzt sein können. Die restlichen zwei Wassermoleküle zur Bruttoformel $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sitzen wahrscheinlich auf der Position xxx ($x = .16$). Sie besetzen damit eine ähnliche Position wie Rb2 in $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 4.4.2. Abstände in $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Atome	Abstände pm
Tl - Br1	254.9 (11)
Tl - Br (benachbarter Tetraeder)	408.4 (8)
Br1 - Br3	419.7 (11)
Br1 - Br2	414.5 (13)
K1 - Br4 (im Ikosaeder)	381.8 (8)
K2 - Br5 (3x)	357.8 (6)
K2 - K2	399.2 (9)
K2 - H_2O	ca 275 - ca 300

Bindungswinkel im $[\text{TlBr}_4]^-$ -Tetraeder:

Br1 - Tl - Br3: 110.85° (41)

Br1 - Tl - Br2: 108.79° (34)

Bei der Ammoniumverbindung findet man schließlich nochmals eine etwas andere Anordnung der Atome in den Hohlräumen. Dort besetzen die NH_4^+ -Ionen gemeinsam mit einem Teil der Wassermoleküle die Lage $x = 0.20$, $y = 0.16$, $z = 0.31$. Diese Lage entspricht der Position von Rb3 in der Rubidiumverbindung. Ein weiterer Teil der Wassermoleküle besetzt die Position $x = 0.13$, $y = 0.26$, $z = 0.29$, was der für Wasser gefundenen Koordination in der Kaliumverbindung entspricht.

Tabelle 4.4.3. Atomabstände in $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Bezeichnung der Atome gemäß Abb. 4.4.7.

Atome	Abstände pm
Tl - Br1	253.1 (9)
Tl - Br (benachbarter Tetraeder)	414.4 (5)
Br1 - Br3	417.1 (6)
Br1 - Br2	411.3 (9)
NH_41 - Br	384.9 (5)
NH_42 - Br4	396.2 (16)
NH_42 - Br5	392 (15)
NH_42 - Br6	340 (11)
NH_42 - Br7	425 (13)
NH_42 - H_2O	ca 300 - 350

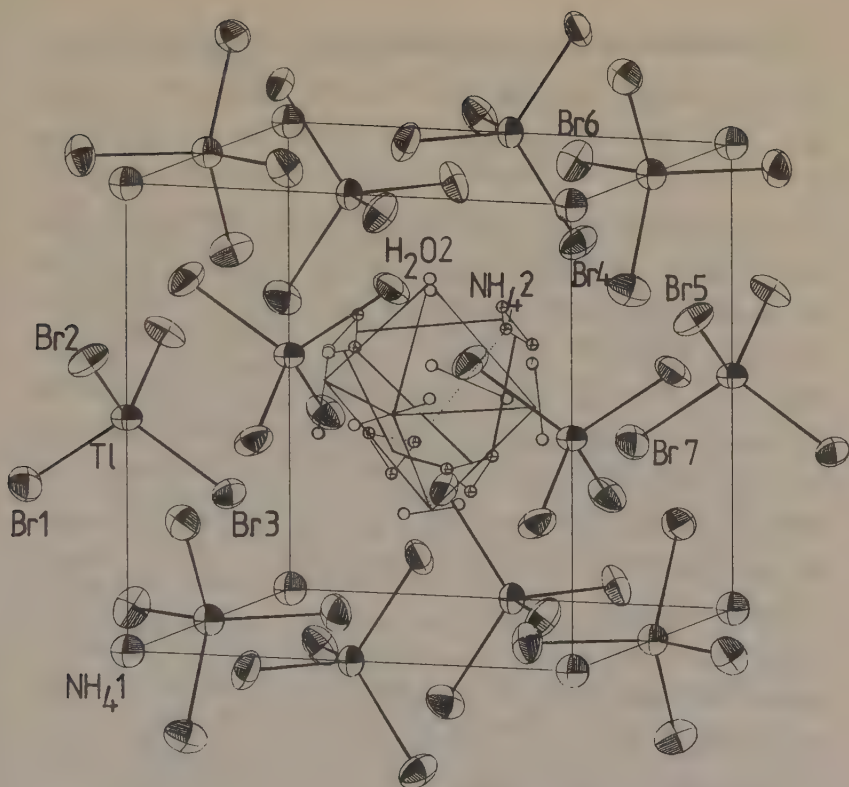


Abb. 4.4.7. $1/8$ -Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 Die Bezeichnung der Atome bezieht sich auf
 Tab. 4.4.3..

Bindungswinkel im $[\text{TlBr}_4]^-$ -Tetraeder:

$\text{Br1} - \text{Tl} - \text{Br3}: 110.99^\circ (33)$

$\text{Br1} - \text{Tl} - \text{Br2}: 108.72^\circ (25)$

Die gefundenen Tl-Br-Abstände (253.0 pm, 254.3 pm, 256.7 pm bei der NH_4^- , K-, Rb-Verbindung) sind mit den bei anderen tetraedrisch gebauten Bromothallaten(III) gefundenen vergleichbar. HAZELL⁶⁾ fand z.B. in Tl_2Br_4 einen Tl-Br-Abstand von 251 (3) pm, während RINK⁵⁷⁾ in $\text{Tl}_2\text{Cl}_{2.34}\text{Br}_{1.66}$ Tl-X-Abstände im Tetraeder zwischen 248.7 (8) pm und 256.7 (11) pm findet. Vergleicht man diese Werte mit der Summe der Ionenradien von Tl^{3+} und Br^- , die nach PAULING⁷³⁾ 290 pm beträgt, und der Summe der kovalenten Radien (262 pm), so erkennt man, daß beträchtliche kovalente Bindungsanteile vorhanden sind. Dieses Ergebnis muß auch bei der Diskussion der M-Br-Abstände berücksichtigt werden, denn der Bromradius kann nicht mit 195 pm wie für das Bromidion angenommen werden, sondern erkann beträchtlich unter diesem Wert liegen. Somit ist der gefundene Rb2-Br-Abstand von 325 pm (Radius für Rb^+ bei KZ 6: 148 pm) durchaus chemisch sinnvoll.

Für die Kationen findet man in diesen Strukturen sehr ungewöhnliche Koordinationen. So sind die Kationen auf der

Lage 000 ikosaedrisch von zwölf Bromatomen umgeben. Der Abstand M-Br beträgt 382 pm bei der Kaliumverbindung und 388 pm bei der Rubidiumverbindung. Er ist also von der Art des Kations nicht stark abhängig und liegt weit über den entsprechenden M-Br-Abständen in den Bromiden ($d_{\text{K-Br}}$ in KBr = 329.9 pm; $d_{\text{NH}_4\text{-Br}}$ in NH_4Br (CsCl-Mod.) = 351.6 pm; $d_{\text{Rb-Br}}$ in RbBr = 344.5 pm). Es ist anzunehmen, daß bei den hier nicht untersuchten Verbindungen $\text{NaTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, die auf Grund der erhaltenen Pulverdiagramme auch kubisch kristallisieren, die Kationen nicht mehr auf der Lage 000 sitzen werden, sondern auf Bromatome zu wandern, was kürzere M-Br-Abstände und eine Verringerung der Koordinationszahl zur Folge hätte.

Die Kationen, die um die Zentren der Achtelelementarwürfel angeordnet sind, haben eine dazu sehr unterschiedliche Koordination. So besitzen in der Kaliumverbindung die Kaliumatome drei Bromnachbarn von je einer Tetraederecke im Abstand von 358 pm und drei Wassermoleküle im Abstand von 275-300 pm. Diese bilden zusammen einen verzerrten Oktaeder. In den anderen Verbindungen besitzen diese Kationen vier Bromnachbarn (1 Tetraederkante und 2 Ecken), die in Form eines zu einem verzerrten Rechteck degenerierten Tetraeders angeordnet sind, denn bei

der Rubidium- und der Ammoniumverbindung sitzen diese Kationen nicht auf der dreizähligen Achse xxx, sondern sind aus dieser Position herausgedrückt und besetzen eine Lage allgemeiner Zähligkeit xyz. Dadurch sind größere M-M-Abstände möglich. Das Wasser trägt, wie in Abb. 4.4.4. eingezeichnet, zur Kationenkoordination bei. Bei der Rubidiumverbindung können auf Grund der Stöchiometrie statistisch nur eineinhalb Wassermoleküle zur Koordination beitragen, während bei der Ammoniumverbindung eine Koordination mit drei Wassermolekülen pro Ammoniumion möglich wäre. Jedoch konnten, wie bereits erwähnt, bei dieser Verbindung nicht alle Wassermoleküle mit Sicherheit lokalisiert werden.

Die strukturbestimmenden Baugruppen sind, wie bereits erwähnt, die TlBr_4 -Einheiten. Sie bilden, wie Abb. 4.4.8. zeigt, zusammen mit den Alkalikationen auf der Lage 000 einen lockeren dreidimensionalen Verband in Form einer ABX_3 -Perovskit-Anordnung. In den Hohlräumen dieser Anordnung sitzen, um die Stelle der voluminösen A-Kationen im CaTiO_3 -Typ statistisch verteilt, in oben beschriebenen Anordnungen die restlichen Kationen und die Wassermoleküle. Die Hohlräume sind voneinander durch TlBr_4 -Quadrate getrennt. Vergleicht man Abb. 4.4.8 und 4.4.2.,

so erkennt man, daß die Struktur als raumerfüllende Anordnung von Tetraedern, Ikosaedern und 38-Flächenpolyedern (Abb. 4.4.2.) beschreibbar ist. Durch eine Idealisierung der Bromkoordinaten von .11 0 .17 auf $1/8 \ 0 \ 1/8$ (dies entspricht einer Aufweitung des Tl-Br-Abstandes um 70 pm und einer Parallelstellung der Quadrate zu den Würfelkanten) erhält man ein Modell, das dem von WATANABE²⁰⁾ für die Bromatome gefundenen sehr nahe kommt. Diese Struktur wäre dann als eine raumerfüllende Anordnung von Würfeln, Kuboktaedern und Rhombenkuboktaedern zu beschreiben.

Man kann sich die Struktur aus der des synthetischen Zeoliths A⁷⁴⁾ herleiten. Dort besetzen die Si(Al)O_4 -Tetraeder Würfecken (vergl. Abb. 4.4.9.). Die Würfel sind wie die Tetraeder in der hier diskutierten Struktur angeordnet. An den Ecken der Zelle entstehen dadurch Kuboktaeder mit oktaedrischem Habitus (Oktaeder mit abgekappten Ecken). Besetzt man die Hälfte dieser Würfelpositionen in Form von Tetraedern mit Bromatomen, so erhält man die hier gefundene Struktur. In dem o.g. Zeolith hat der von den Würfeln und Kuboktaedern eingeschlossene Hohlraum die Form eines abgekappten Kuboktaeders. Die Begrenzungsflächen sind Achtecke.

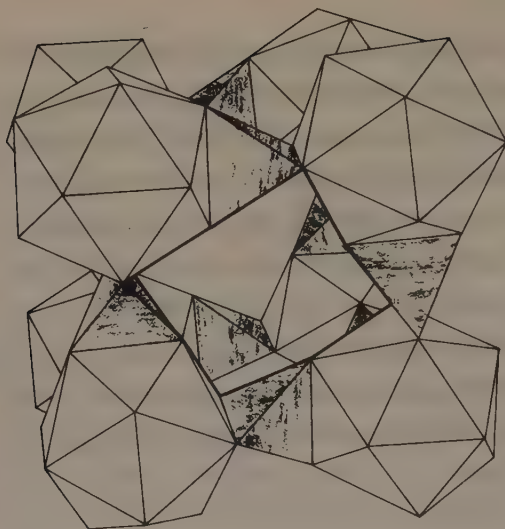


Abb. 4.4.8. $1/8$ -Elementarzelle der kubischen $\text{MTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -Strukturen in Polyederdarstellung. Die Tetraeder bilden mit den Ikosaedern eine ReO_3 -Anordnung (Tetraederflächen schattiert).

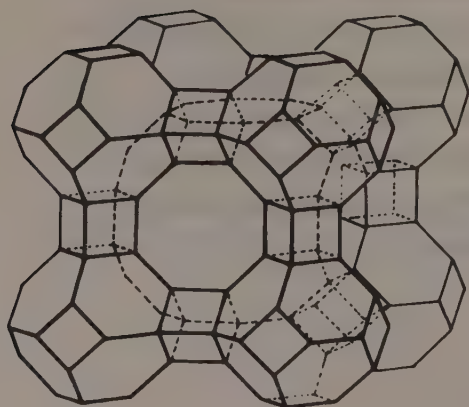


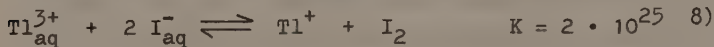
Abb. 4.4.9. Darstellung der Struktur von Zeolith A ⁷⁴⁾ nach WELLS ⁷⁵⁾. Die Würfecken werden von Si(Al)O_4 -Tetraedern besetzt.

Dadurch entstehen, parallel zu den drei vierzähligen Achsen, Kanäle mit freiem Durchmesser von ca 380 pm. In der hier beschriebenen Struktur der Bromothallate findet man für den Durchmesser dieser Röhren ungefähr den gleichen Wert. Damit ist anzunehmen, daß kleine Ionen, wie Li^+ , Na^+ , und Wassermoleküle in diesen Kanälen wandern können. Dies ließe eine Ionenleitfähigkeit einiger Substanzen dieser Verbindungsklasse erwarten, zumal nicht alle Kationenpositionen besetzt sind. Auf Grund der Anordnung der Kationen erscheint es auch möglich, daß ein Teil der einwertigen Ionen durch zweiwertige ersetzbar ist, ohne daß die Struktur sich verändert, was wiederum zu interessanten Eigenschaften dieser Verbindungen führen könnte, besonders bei Verwendung von Elementen, die sowohl in der Oxidationsstufe +I als auch in der Oxidationsstufe +II vorkommen können.

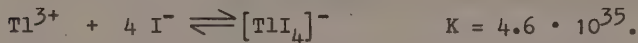
V. TETRAIODOTHALLATE(III)

1. Einführung

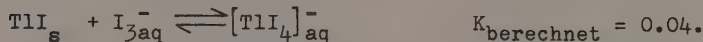
Im Thallium/Iod-System kommt die hohe Stabilität der Oxidationsstufe I des Thallium gegenüber der Oxidationsstufe III besonders stark zum Tragen. Deshalb wird in wäßriger Lösung Iodid von Thallium(III) zu Iod oxidiert.



Der großen Stabilität der Oxidationsstufe I, die sich in dieser Beziehung ausdrückt, wirken aber die guten b-Acceptoreigenschaften des Tl(III)-Ions entgegen. Bei einem Überschuß von Iodidionen kommt es deshalb zu einer Stabilisierung der Oxidationsstufe III.



Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus Löslichkeitsdaten erhalten ⁸⁾. Die Komplexbildung stabilisiert die Oxidationsstufe III am Thallium so gut, daß auch die folgende Reaktion abläuft.



Es wurden bisher keine Hinweise auf die Bildung iodrei-

cherer Komplexe als $[\text{TlI}_4]^-$ gefunden, obwohl das Kationen-Anionen-Radienverhältnis von $0.95/2.16 = 0.44$ (Grenzwert $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 0.41$) auch oktaedrische Koordination gestatten würde.

2. Wasserhaltige Verbindungen

2.1. Darstellung

Von den Verbindungen der Gruppe $\text{MTlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) konnten nur die Verbindungen mit den schwereren Kationen dargestellt werden. Bei den Versuchen, die Natrium- bzw. Lithiumverbindung darzustellen, wurden stets die Ausgangsprodukte zurückerhalten, verunreinigt mit wechselnden Mengen an Tl_3I_4 und TlI_3 . Daß sich die Komplexe nicht bilden, könnte an dem sehr ungünstigen Verhältnis der Kationen- zu den Anionenradien liegen. Bei der Darstellung der übrigen Verbindungen wurde analog zu PRATT²⁸⁾ vorgegangen, indem äquimolare Mengen TlI und MI mit einem Überschuß an I_2 versetzt und in Diethylether gerührt wurden, bis sich alles gelöst hatte. Ein anderer Weg zur Darstellung war, daß man TlI im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 mit MI zusammen in Ether auflöste. Die Darstellung des TlI_3 erfolgte nach

SHARPE⁸⁾. TlI wird mit einem Überschuß I_2 in HI gelöst, und anschließend wird die Lösung über Blaugel bei Raumtemperatur eingeengt, bis TlI_3 auskristallisiert. Zur Darstellung der Substanzen wurden auch noch andere Lösungsmittel wie Ethanol, Methanol und Aceton verwendet. Es wurden jedoch stets die gleichen Produkte erhalten. Auch die Kristallform veränderte sich dadurch nicht. Neben großen Anteilen mit starken Verwachsungen entstanden stets Kuboktaeder mit würfeligem oder oktaedrischem Habitus, die eine blutrote Farbe und eine Kantenlänge bis zu 1 mm aufwiesen. Daneben fand man noch flache Pyramiden, Plättchen und solche mit hütchenartiger Form. Die Kristallisation erfolgte bei Raumtemperatur im Exsikkator über Blaugel. Dies hatte den Vorteil, daß das stets vorhandene überschüssige I_2 sich nicht störend auswirken konnte, denn es wurde nahezu vollständig vom Trockenmittel aufgenommen.

2.2. Charakterisierung

Auch hier konnten, wie bei den Bromothallaten, die zur Charakterisierung nötigen Pulveraufnahmen nicht ohne weiteres erhalten werden. Die Substanzen verfärbten sich nach dem Auftragen auf Selbstklebefolie sehr rasch von

rot nach braun, was auf I_2 -Abspaltung zurückzuführen ist. Die so erhaltenen Pulverdiagramme waren mit den aus Gandolfi- und Weissenberg-Aufnahmen erhaltenen Daten nicht in Einklang zu bringen. Das braune Zersetzungsprodukt war auch nicht mehr vollständig in Ether löslich. Es blieb als schwarzer Rückstand Tl_3I_4 . Durch Anwendung der schon bei den Bromothallaten benutzten Präparationstechnik (Anteigen der Substanzen in Paraffinöl) konnten auch von diesen Substanzen Pulverdiagramme erhalten werden, die mit den Einkristallaufnahmen vereinbar waren. Die Zusammensetzung der Substanzen wurde durch Elementaranalysen (Tab. 2.2.1.) und thermische Analysen (Tab. 2.2.2.) überprüft.

Tabelle 2.2.1. Analysenergebnisse in %

Verbindung	M	Tl	I	H ₂ O	
$KTI_4 \cdot 2 H_2O$	5.0	26.0	64.5	4.6	berechnet
	5.1	25.8	64.3	4.8	gefunden
$NH_4TI_4 \cdot 2 H_2O$	2.3	26.7	66.3	4.7	berechnet
	2.5	26.6	66.6	4.2	gefunden
$RbTI_4 \cdot 2 H_2O$	10.3	24.5	61.0	4.3	berechnet
	10.4	24.5	61.2	3.9	gefunden
$CsTI_4 \cdot 2 H_2O$	15.1	23.2	57.6	4.1	berechnet
	15.3	23.3	58.0	3.3	gefunden

Tabelle 2.2.2. TGA-Ergebnisse

Verbindung	Stufe	Temp.-bereich der Stufe	Abgespaltene Kom- ponente in %
$\text{KTlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	35°C - 110°C	$\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ ber.: 36.8 gef.: 36.4
	2	300°C - 500°C	TlI ber.: 42.1 gef.: 41.7
$\text{NH}_4\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	30°C - 115°C	$\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ ber.: 37.8 gef.: 37.2
	2	115°C - 190°C	NH_4I ber.: 18.9 gef.: 19.0
	3	225°C - 400°C	TlI ber.: 43.2 gef.: 43.7
$\text{RbTlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	30°C - 140°C	$\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ ber.: 34.8 gef.: 34.5
	2	300°C - 500°C	TlI ber.: 39.7 gef.: 40.8
$\text{CsTlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	30°C - 150°C	$\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ ber.: 33.0 gef.: 33.0
	2	300°C - 450°C	TlI ber.: 37.6 gef.: 38.7

Wie die Ergebnisse zeigen, handelt es sich hier im Unterschied zu den entsprechenden Bromthallaten(III) aus-

schließlich um Dihydrate. Die Thermoanalysen verlaufen anders als bei den Bromothallaten(III), denn hier wird bereits in der ersten Stufe bis 150°C neben Wasser auch das Halogen abgespalten. Zwischen 400 und 500°C verdampft das Thalliumiodid und ab ca 800°C schließlich das Alkaliiodid. Eine Ausnahme bildet auch hier die Ammoniumverbindung, denn das NH_4I entweicht bereits bei 200°C , so daß auch hier wie bei dem entsprechenden Bromothallat bereits bei 500°C die gesamte Verdampfung abgeschlossen ist.

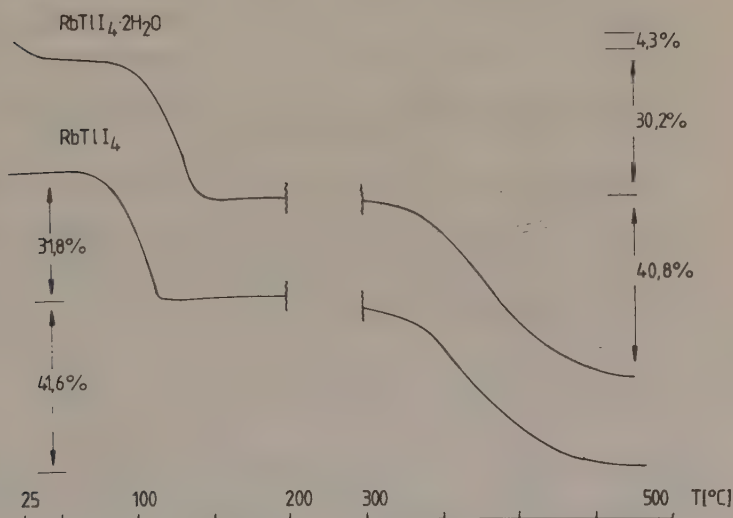


Abb. 2.2.1. TGA-Kurve von $\text{RbTlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und RbTlI_4

3. Wasserfreie Verbindungen

3.1. Darstellung

3.1.1. In wasserfreien Lösungsmitteln

Wie bereits von KASHIWAGI ²⁶⁾ beschrieben, lassen sich die wasserfreien Tetraiodothallate(III) in wasserfreiem Ether aus TlI_3 und MI darstellen. Die Substanzen werden dabei trocken miteinander verrieben und anschließend in einige Milliliter absoluten Ethers gerührt, wobei meist innerhalb einer Stunde klare Lösungen entstanden. Lediglich bei der Cäsiumverbindung war die Umsetzung oft auch nach mehreren Stunden noch nicht vollständig, und es wurde dann vom ungelösten Rest abfiltriert. Die Lösungen wurden über P_2O_5 im Exsikkator eingedunstet. Die Analyse der entstehenden dunkelroten Produkte ergab, daß es sich um die wasserfreien Verbindungen $MTlI_4$ ($M = K, NH_4, Rb, Cs$) handelt.

Tabelle 3.1.1. Analysenergebnisse der wasserfreien Verbindungen in %

Verbindung	M	Tl	I	
KTlI ₄	5.2	27.2	67.6	berechnet
	5.4	27.3	67.1	gefunden
NH ₄ TlI ₄	2.5	28.0	69.5	berechnet
	2.9	27.8	69.3	gefunden
RbTlI ₄	10.7	25.6	63.7	berechnet
	10.8	25.4	63.6	gefunden
CsTlI ₄	15.7	24.2	60.1	berechnet
	15.5	24.0	59.9	gefunden

Tabelle 3.1.2. TGA-Ergebnisse der wasserfreien Tetraiodothallate(III)

Verbindung	Stufe	Temp.-bereich der Stufe	Abgespaltene Komponenten in %
KTlI ₄	1	60°C - 110°C	I ₂ ber.: 33.8 gef.: 32.7
	2	275°C - 500°C	TlI ber.: 44.1 gef.: 45.2
NH ₄ TlI ₄	1	65°C - 125°C	I ₂ ber.: 34.6 gef.: 33.6
	2	145°C - 230°C	NH ₄ I ber.: 19.9 gef.: 19.2
	3	300°C - 460°C	TlI ber.: 45.5 gef.: 46.6

Verbindung	Stufe	Temp.-bereich der Stufe	Abgespaltene Kom- ponente in %	
RbTlI ₄	1	70°C - 130°C	I ₂	ber.: 31.8 gef.: 31.8
	2	290°C - 500°C	TlI	ber.: 41.6 gef.: 41.6
CsTlI ₄	1	90°C - 160°C	I ₂	ber.: 30.0 gef.: 29.6
	2	300°C - 480°C	TlI	ber.: 39.2 gef.: 39.2

3.1.2. Im Schmelzrohr

Hierzu wurden die Ausgangssubstanzen MI, TlI und I₂ in trockenem Zustand in äquivalenten Mengen vermahlen und unter Vakuum in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen. Anschließend wurde zunächst ca 24 Stunden auf 250° C erhitzt, um Homogenisierung zu erreichen. Dann wurde noch einige Tage bei Temperaturen knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur gehalten. Die Pulverdiagramme der so erhaltenen Verbindungen stimmen mit denen der nach 3.1.1. dargestellten Verbindungen überein.

3.1.3. Durch Trocknen der wasserhaltigen Verbindungen

Die Dihydrate wurden fein vermahlen und unter Vakuum über P_2O_5 zwei Tage getrocknet. Die Analysenwerte dieser Verbindungen, sowie die TGA-Untersuchungen zeigen, daß die wasserfreien Verbindungen entstanden sind. Auch die Pulverdiagramme stimmen mit den nach 3.1.1. und 3.1.2. dargestellten Verbindungen überein.

3.2. Eigenschaften

Die Verbindungen $MTlI_4 \cdot n H_2O$ ($M = K, NH_4, Rb, Cs$; $n = 0$ oder 2) halten sich an Luft nur einige Stunden unverändert. Lediglich $CsTlI_4$ kann einige Tage an Luft aufbewahrt werden. Die Kristalle werden dann matt und ihre rubinrote Farbe geht später in eine graugelbe über. Die Verbindungen sind im Gegensatz zu den Alkalitetrabromothallaten(III) unlöslich in Wasser, sie spalten I_2 ab und verfärben sich durch teilweisen Übergang in Tl_3I_4 schwarz. Die Löslichkeit in polaren organischen Flüssigkeiten wie Methanol, Ethanol, Ether und Aceton ist gut. Keine Reaktion zeigen die Substanzen dagegen mit unpolaren organischen Flüssigkeiten wie CCl_4 und Heptan. Diese Flüssigkeiten wurden deshalb als Schutz-

flüssigkeiten zur Aufbewahrung der Kristalle verwendet. Die Zersetzung der Kalium- und Ammoniumverbindungen konnte aber auch in diesen Flüssigkeiten nur durch Zusatz einer größeren Menge I_2 verhindert werden.

4. Röntgenographische Untersuchungen an $MTlI_4 \cdot n H_2O$
(M = K, NH_4 , Rb, Cs; n = 0 oder 2)

Die genannten Verbindungen waren bisher nur an Hand von Pulveraufnahmen röntgenographisch untersucht worden. Es wurden deshalb zunächst einmal Einkristalle gezüchtet, um mittels Einkristallaufnahme die beschriebene Kristallsymmetrie bestätigen zu können. Die Kristallzüchtung erfolgte, wie bereits erwähnt, aus den etherischen oder ethanolischen Lösungen mittels isothermer Verdunstungskristallisation. Die Kristallbildung aus den anfangs ca 0.6 molaren Lösungen erfolgte stets nach ein bis zwei Tagen. Dabei hatte eine Volumenverringerung um rund zehn Prozent stattgefunden. Um die Kristalle während der Aufnahmen vor Zersetzung zu bewahren, wurden sie mit einem Zweikomponentenkleber (UHU-PLUS endfest 300) umhüllt.

Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen konnten die kubische Symmetrie der o.a. Verbindungen und die enge

strukturelle Beziehung zu den kubischen Alkalitetrabromothallaten(III) bestätigt werden. Es wurde deshalb auf eine Röntgenstrukturanalyse verzichtet. Die aus Einkristallaufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten wurden als Ausgangswerte für die Gitterkonstantenverfeinerung mittels Pulverdaten benutzt. Es wurden von allen Verbindungen GUINIER-Aufnahmen im Bereich von $1^\circ < 2\theta < 89^\circ$ hergestellt, die zwischen 40 bis 70 Reflexe enthielten. Diese wurden mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ standardisiert und anschließend nach Programm POWDER verfeinert. Es zeigte sich, daß die Gitterkonstanten dieser Verbindungen untereinander um nicht mehr als ein Prozent schwankten, während die Gitterkonstanten des Dihydrats und der jeweils gleichen wasserfreien Verbindung identisch waren (vergl. Tab. 4.1.).

Tabelle 4.1. Kristalldaten der kubischen Tetraiodothallate(III)

Raumgruppe: $F\bar{4}3c - T^5$ Nr. 219 der Int. Tab.				
Formeleinheiten pro Elementarzelle: 24				
Verbindung	Gitterkonst. (pm)	Formelgew. (g/mol)	$\rho_{\text{Rö}}^{-3}$ g·cm ⁻³	ρ_{Pyk}^{-3} g·cm ⁻³
$\text{KTlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1982.8 (4)	787.12	4.02	3.93
KTlI_4	1981.4 (3)	751.9	3.85	3.82

Verbindung	Gitterkonst. (pm)	Formelgew. (g/mol)	$\rho_{R\ddot{o}}$ g·cm ⁻³	ρ_{Pyk_3} g·cm ⁻³
NH ₄ TlI ₄ ·2 H ₂ O	1991.2 (2)	760.6	3.86	3.85
NH ₄ TlI ₄	1990.0 (4)	730.03	3.69	3.72
RbTlI ₄ ·2 H ₂ O	1991.0 (4)	833.46	4.21	4.21
RbTlI ₄	1986.5 (4)	797.43	4.05	3.98
CsTlI ₄ ·2 H ₂ O	2003.0 (8)	880.92	4.37	4.31

Es zeigt sich im Gang der Gitterkonstanten ein ähnliches Bild wie bei den Tetrabromothallaten(III). Der Einfluß der Kationengröße auf die Gitterkonstanten ist äußerst gering, was durch die Strukturanalyse einiger Tetrabromothallate nun auch verständlich ist, denn die Kationen können den freien Platz in dieser locker gepackten $[TlX_4]^-$ -Anordnung nur unzureichend ausfüllen. Erstaunlich ist aber, daß sich weder die Struktur, noch die Gitterkonstanten der Dihydrate durch die Wasserabgabe verändern. Eine Gegenüberstellung der berechneten und der experimentell gefundenen Molvolumina zeigt, daß bei den wasserfreien Tetraiodothallaten(III) eine sehr starke Aufweitung gegenüber dem berechneten Wert zu verzeichnen ist.

Tabelle 4.2. Raumerfüllung bei den kubischen
Tetraiodothallaten(III) (ber. nach BILTZ ⁷¹⁾)

Verbindung	Molvolumen berechnet cm ³ /mol	Molvolumen gefunden cm ³ /mol	Abweichung vom berechneten Wert in %
KTlI ₄ · 2 H ₂ O	194.6	195.8	+ 0.6
KTlI ₄	156	195.3	+ 25.2
NH ₄ TlI ₄ · 2 H ₂ O	198.1	197.0	- 0.5
NH ₄ TlI ₄	159.5	197.8	+ 24.0
RbTlI ₄ · 2 H ₂ O	198.6	198.0	- 0.3
RbTlI ₄	160	196.9	+ 23.1
CsTlI ₄ · 2 H ₂ O	204.6	201.6	- 1.5

5. Untersuchungen an CsTlI₄

Die Cäsiumverbindung konnte in der kubischen Form nur als Dihydrat erhalten werden. Die Ansätze in wäbrigem Ether lieferten Kristalle unterschiedlicher Gestalt. Die größte Fraktion bildeten hellrote Nadeln, die sich in der Analyse als wasserfrei erwiesen. Daneben waren einzelne Kristalle einer dunkleren Farbe vorhanden, die das Linienmuster der kubischen Verbindungen zeigten und wasserhaltig waren. Einkristallaufnahmen zeigten, daß

die Verbindung monoklin kristallisiert.

Tabelle 5.1. Kristalldaten des monoklinen CsTlI_4

Raumgruppe: $P 2_1/m - C_{2h}^2$ Nr. 11 der Int. Tab.

Formeleinheiten pro Elementarzelle: 4

Gitterkonstanten: $a = 848.2 (5) \text{ pm}$

$b = 1874.9 (5) \text{ pm}$

$c = 731.8 (5) \text{ pm}$

$\beta = 105.10^\circ (10)$

Formelgewicht: 844.89 g/mol

$\rho_{\text{Rö}}: 4.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\rho_{\text{Pyk}}: 4.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Interessant ist ein Vergleich der Dichte dieser Verbindung mit dem Dichtewert der wasserhaltigen kubischen Verbindung. Es ergibt sich, daß die monokline Verbindung ein um dreizehn Prozent geringeres Molvolumen besitzt als das kubische Dihydrat. Das experimentell gefunden Molvolumen übersteigt den Wert des berechneten nur um 5.6 Prozent. Der Raum, den das Wasser im Dihydrat beansprucht, wird also hier auf Kosten der Symmetrie durch eine Verdichtung

der Struktur aufgefüllt.

Von dieser Verbindung wurde an einem Kristall eine Diffraktometermessung durchgeführt. Es zeigte sich, daß zumindest bei diesem Kristall die a-Gitterkonstante verfünffacht werden mußte, um die richtige Metrik zu erhalten. Die Reflexe, die zu dieser Aufweitung der Gitterkonstanten führten, wurden zunächst für Überstrukturreflexe gehalten. Da aber die Struktur mit dem vorhandenen Datensatz nicht gelöst werden konnte, verstärkte sich der Eindruck, daß auch eine Verzwillingung der Grund für die Aufweitung der Gitterkonstanten sein könnte. Eine spätere Untersuchung des Kristalls auf der Weissenberg- und auf der Precessionkamera zeigte, daß diese schwachen Nebenreflexe vorwiegend in der a-c-Ebene auftreten. Versuche, Kristalle zu erhalten, die Einkristallaufnahmen ohne diese Zusatzreflexe zeigen, scheiterten bisher, so daß eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zurückgestellt werden mußte.

VI. WASSERFREIE TETRABROMOTHALLATE(III)

1. Darstellung der Substanzen

Ausgehend von den Arbeiten GRUNWALDS^{17,18)} der Alkalitetra-
chlorothallate(III) mit Scheelitstruktur darstellen konn-
te, war ein Aspekt dieser Arbeit zu ergründen, ob dieser
Strukturtyp auch bei den Tetrabromothallaten vorkommt.
Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt werden konn-
te, kristallisieren die wasserhaltigen Alkalitetrabromo-
thallate(III) mit den bei der Natrium- und Lithiumverbin-
dung gemachten Einschränkungen, alle in der gleichen ku-
bischen Struktur. Dieser Strukturtyp bleibt bei einigen
Tetraiodothallaten(III) sogar bei den wasserfreien Ver-
bindungen erhalten. Bei der Charakterisierung der was-
serhaltigen Tetrabromothallate war bereits aufgefallen,
daß diese Verbindungen mit Ausnahme von $\text{LiTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
und $\text{NaTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ihr Kristallwasser leicht abgeben. Un-
klar war jedoch, ob damit eine Zersetzung einhergeht. Um
weitere Klarheit zu erhalten, wurde versucht, diese Ver-
bindungen auf unterschiedlichen Wegen unter Wasseraus-
schluß darzustellen.

1.1. Entwässern der wasserhaltigen Verbindungen

Es gelang zwar leicht, auf diesem Wege wasserfreie Proben zu erhalten, jedoch blieb bei diesem Verfahren, auch wenn noch so vorsichtig vorgegangen wurde, die kubische Struktur nicht erhalten. Es traten in der Regel sehr li-nienreiche Pulverdiagramme auf.

1.2. Darstellung der Verbindungen auf trockenem Wege

Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden in einer geschlossenen Glasampulle äquimolare Mengen von MBr ($M = \text{Li, Na, NH}_4, \text{K, Rb, Cs}$) und TlBr mit Brom im Überschuß bis zu zehn Tage bei $230 - 450^\circ \text{C}$ erhitzt. Die so erhaltenen Verbindungen für $M = \text{K, NH}_4, \text{Rb, Cs}$ zeigten die gleichen Pulverdiagramme, wie die durch Entwässern der kubischen Verbindungen erhaltenen Substanzen.

1.3. Darstellung in wasserfreien Lösungsmitteln

Analog zu COTTON'schen ²⁷⁾ Verfahren zur Herstellung lösungsmittelfreier Tetrabromothallate(III) mit voluminösen Kationen wurde versucht, RbTlBr_4 und CsTlBr_4 dar-

zustellen. In etwa 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurde TlBr aufgeschlämmt und anschließend mit einem Überschuß an Brom zu TlBr_3 oxidiert. Dann erfolgte die Zugabe einer äquimolaren Menge von Rubidium- bzw. Cäsiumbromid. Um Einkristalle zu gewinnen, wurde das Acetonitril im Exsikkator über Silicagel langsam eingeengt. Nach einigen Tagen fielen grobe, orangegelbe Kristalle an, die ein anderes Linienmuster als die nach 1.1. oder 1.2. erhaltenen zeigten. Eine Analyse dieser Verbindungen zeigte, daß hier ein Mol Acetonitril eingebaut wird.

Analysenergebnisse:

$\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CsTlBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Formelgewicht: 666.52 g/mol	713.95 g/mol
Rb 13.1 % berechnet 13.2 % gefunden	TlBr + Br ₂ 63.6 % ber. 61.8 % gef.
Tl 31.4 % berechnet 31.0 % gefunden	CsBr 30.5 % ber. 32.5 % gef.
Br 49.2 % berechnet 49.7 % gefunden	CH ₃ CN 5.8 % ber. 5.5 % gef.
CH ₃ CN aus der Differenz 6.1 % berechnet 6.4 % gefunden	

Die Ergebnisse bei $\text{CsTlBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurden einer Thermoanalyse entnommen. Da sich zeigte, daß die Verbindung Lösungsmittelhaltig ist, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Darstellungsversuche in wasserfreiem Methanol führten ebenfalls zu einem Einbau des Lösungsmittels. Versuche, die Verbindungen in wasserfreiem Diethylether zu gewinnen, scheiterten ebenfalls. Es bildeten sich nach der Oxidation des Thalliumbromid mit Brom zu TlBr_3 zwei Phasen, von denen die schwerere Phase orangegelb gefärbt war, während die leichtere Phase die reine Etherphase war. Es liegt die Vermutung nahe, daß sich zwischen TlBr_3 und Ether ein relativ stabiles Addukt gebildet hatte, denn bei Zugabe des entsprechenden Alkalibromids fand keine Komplexbildung zu MTlBr_4 statt.

2. Charakterisierung der lösungsmittelfreien Substanzen

Zur Analyse der auf trockenem Wege erhaltenen Verbindungen eigneten sich, abgesehen von der Thermoanalyse, nur indirekte Methoden, denn die Ansätze wurden alle in stöchiometrischem Verhältnis von TlBr und MBr durchgeführt. Es wurden deshalb von allen Verbindungen Thermoanalysen

durchgeführt. Es zeigte sich im wesentlichen das gleiche Abbauverhalten wie bei den wasserhaltigen Tetrabromthallaten(III).

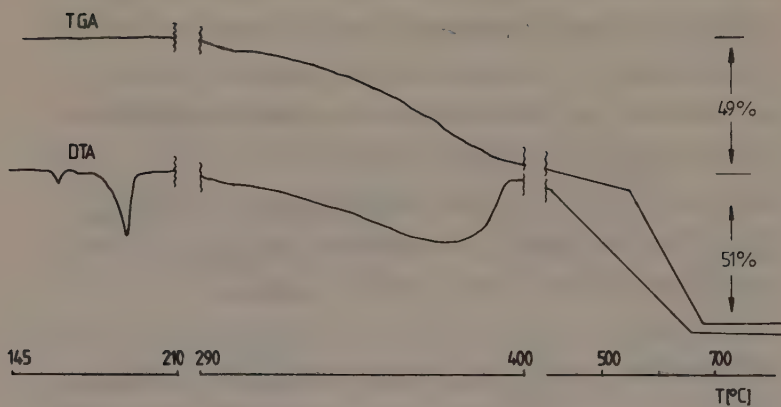


Abb. 2.1. TGA/DTA-Kurve (schematisch) von NH_4TlBr_4

Tabelle 2.1. Thermogravimetrische Analysen an wasser-
freien Tetrabromothallaten(III)

Verbindung	Stufe	Temp.-bereich der Stufe	Abgespaltene Komponente in %	
LiTlBr_4	1	190°C - 730°C	$\text{TlBr} + \text{Br}_2$	ber.: 83.7 gef.: 85.2
	2	730°C - 1000°C	LiBr	ber.: 16.3 gef.: 14.8
NaTlBr_4	1	75°C - 655°C	$\text{TlBr} + \text{Br}_2$	ber.: 80.9 gef.: 84.8
	2	795°C - 1000°C	NaBr	ber.: 19.1 gef.: 15.2
KTlBr_4	1	230°C - 780°C	$\text{TlBr} + \text{Br}_2$	ber.: 78.9 gef.: 77.9
	2	800°C - 1000°C	KBr	ber.: 21.1 gef.: 22.0
NH_4TlBr_4	1	170°C - 520°C	$\text{NH}_4\text{Br} + \text{Br}_2$	ber.: 47.6 gef.: 49.3
	2	520°C - 685°C	TlBr	ber.: 52.4 gef.: 51.0
RbTlBr_4	1	240°C - 690°C	$\text{TlBr} + \text{Br}_2$	ber.: 72.5 gef.: 72.9
	2	770°C - 1000°C	RbBr	ber.: 27.5 gef.: 27.0
CsTlBr_4	1	320°C - 740°C	$\text{TlBr} + \text{Br}_2$	ber.: 68.6 gef.: 68.6
	2	780°C - 1000°C	CsBr	ber.: 32.4 gef.: 32.4

Die Pulverdiagramme der Verbindungen wiesen keine Linien der Ausgangsverbindungen auf. Es zeigte sich, daß sie auch mit den Linienmustern der durch Trocknen der wasserhaltigen Tetrabromothallate(III) erhaltenen Substanzen vereinbar waren. Auch die Ramanspektren der auf unterschiedlichem Wege erhaltenen Substanzen stimmten überein. Es wird deshalb davon ausgegangen, daß es sich bei den so erhaltenen Verbindungen um Tetrabromothallate(III) handelt. Eine sichere Aussage über die Zusammensetzung der Verbindungen kann jedoch erst eine chemische Analyse von kristallinem Material oder eine Röntgenstrukturanalyse liefern.

3. Röntgenographische Untersuchungen

3.1. Pulvermethoden

Von den Verbindungen $MTlBr_4$ ($M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$) wurden Röntgenpulveraufnahmen angefertigt, die sich in der Linienfolge und Intensitätsverteilung grundsätzlich von denen der wasserhaltigen Verbindungen unterschieden. Um auszuschließen, daß sich die Präparate während der Aufnahme unter Luft- und Feuchtigkeitseinfluß verändern, wurden diese Substanzen mit Paraffinöl angeteigt präpa-

riert. Weitere Aufnahmen wurden im Glaskapillarröhrchen mit der GUINIER-SIMON-Kamera angefertigt. Da aus DTA-Messungen auf Phasenumwandlungen geschlossen werden konnte, wurden auch temperaturabhängige GUINIER-Aufnahmen angefertigt.

3.1.1. Untersuchungen an LiTlBr_4

Die durch Schmelzreaktion im Bombenrohr gewonnene Verbindung zeigte bei Raumtemperatur stets ein uneinheitliches Pulverdiagramm. Es waren neben den Linien der kubischen Modifikation mehrere nicht indizierbare Linien zu erkennen. Bei temperaturabhängigen Aufnahmen verschwanden die Linien des kubischen Musters bei $T = 123^\circ \text{C}$, während einige der Fremddlinien bestehen blieben.

Bei ca 185°C tauchte dann ein neues, noch nicht interpretiertes Linienmuster auf, welches bis 253°C bestehen blieb. In der Abkühlphase konnte dieses Muster ab 160°C wieder erhalten werden, während das kubische Linienmuster auch bei Raumtemperatur nicht mehr zurückerhalten werden konnte.

Es besteht zunächst die Vermutung, daß es sich bei der kubischen Phase um eine Verunreinigung durch die wasser-

haltige Verbindung gehandelt haben könnte, die bei 123°C schließlich entwässert wird. Daß das Lithiumtetrabromothallat trotz der angewandten Präparationstechnik im Bombenrohr nicht völlig wasserfrei anfiel, wäre damit zu erklären, daß sowohl LiBr als auch die präparierte Verbindung sehr hygroskopisch sind. Erstaunlich ist aber, daß die kubische Verbindung ihr Kristallwasser so lange festhält, denn bei DTA/TG-Untersuchungen an einigen wasserhaltigen Tetrabromothallaten(III) wurde gefunden, daß diese Verbindungen ihr Kristallwasser im Bereich von $70 - 100^{\circ}\text{C}$ abgeben. Eine Klärung dieses Sachverhaltes wird erst möglich sein, wenn es gelingt, Einkristalle dieser Verbindung zu züchten.

3.1.2. Untersuchungen an NaTlBr_4

Auch die wasserfreie Natriumverbindung zeigte stets das Linienmuster der kubischen Tetrabromothallate(III), allerdings traten auch hier oft zusätzliche Linien auf. Die GUINIER-SIMON-Aufnahmen zeigten, daß in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Phasen auftreten. Bei tiefer Temperatur tritt ein sehr linienreiches Diagramm auf. Dieses geht bei 20°C in das kubische Linienmuster über, wobei allerdings

einige Linien des linienreichen Diagramms bestehen bleiben. Eine andere Aufnahme zeigt zu Beginn bei 20° C das kubische Linienmuster. Dieses bleibt dann bestehen bis 95° C. Im Anschluß an das kubische Linienmuster taucht dann ein neues Linienmuster auf, das mit dem der Lithiumverbindung identisch ist, welches dort oberhalb 185° C auftritt.

Das Linienmuster der Tieftemperaturmodifikation wurde auch bei einem Ansatz aus wäßriger Lösung erhalten. Aus dem Verlauf der o.g. kubischen Linien, die im Gegensatz zu denen der wasserhaltigen Verbindungen im Bereich der Umwandlungstemperatur keine Gitterkonstantenverringerung anzeigen, kann jedoch geschlossen werden, daß es sich bei dieser Verbindung um die wasserfreie Modifikation handelt.

3.1.3. Untersuchungen an KTlBr_4 und NH_4TlBr_4

Auch diese beiden Verbindungen zeigten zunächst sehr komplexe Pulverdiagramme, die sich jedoch stark ähnelten. Durch Aufnahmen mit der GUINIER-SIMON-Kamera konnte bei der Kaliumverbindung schließlich gezeigt werden, daß ein Teil der Linien von der kubischen Modifikation stammt.

Da die Linienlage hier die gleiche war wie bei der wasserhaltigen Kaliumverbindung wurde die Substanz mehrere Tage im Vakuum getrocknet, was zu einem Verschwinden des kubischen Linienmusters führte. Durch weitere GUINIER-SIMON-Aufnahmen über einen Temperaturbereich von -150°C bis 270°C konnte festgestellt werden, daß die wasserfreie Kaliumverbindung keine Phasenumwandlung zeigt. Dies ist auch im Einklang mit den Ergebnissen der DTA. Da bei dieser Verbindung die Züchtung von Einkristallen gelang, konnte das Linienmuster indiziert werden (s. Einkristallaufnahmen und Strukturbestimmung von $\text{KtI}(\text{Br})_4$).

Die Ammoniumverbindung wies, wenn sie frisch dargestellt war, das kubische Linienmuster auf. Bei längerem Stehenlassen der Verbindung im Exsikkator wandelte sich dieses Linienmuster aber in das rhombische Linienmuster der wasserfreien Kaliumverbindung um, so daß auch hier die Möglichkeit besteht, daß das kubische Linienmuster durch Wasseraufnahme zustande kommt. Dem widerspricht, daß das kubische Linienmuster auf deutlich kleinere Gitterkonstanten hinweist als das bei der aus wäßriger Lösung gewonnenen Verbindung, und daß eine thermische Analyse dieser Verbindung keine Wasserabspaltung zeigte. Es

wurden deshalb GUINIER-SIMON-Aufnahmen im Bereich von 25°C bis 270°C angefertigt. Es zeigte sich, daß beim Aufheizen der Modifikation, die das reine Linienmuster der rhombischen Verbindung aufweist, im Bereich von 60°C bis 100°C plötzlich das kubische Linienmuster auftaucht, manchmal ohne daß das der rhombischen Verbindung verschwindet. Von 100°C bis ca 160°C findet man dann das reine rhombische Linienmuster wieder. Anschließend erfolgt Zersetzung, was auch mit den Ergebnissen der thermischen Analyse (vergl. Tabelle 2.1.) im Einklang ist. Dieses Verhalten läßt den Schluß zu, daß auch die Ammoniumverbindung in der wasserfreien Form als kubische Modifikation vorkommt.

3.1.4. Untersuchungen an RbTlBr_4

Die nach den Verfahren 1.1. und 1.2. dargestellten Verbindungen zeigten das gleiche, sehr linienreiche Pulverdiagramm. Es waren oft noch zusätzlich die Linien der kubischen Modifikation zu erkennen, was wahrscheinlich von Wasseraufnahme bzw. unvollständiger Wasserabgabe herrührt. Denn bei temperaturabhängigen GUINIER-SIMON-Aufnahmen der wasserhaltigen Verbindung zeigt sich, daß diese zunächst in eine wasserarme oder

wasserfreie kubische Modifikation übergeht, was an einer Verkleinerung der Gitterkonstanten zu erkennen ist. Anschließend taucht dann das reine nichtkubische Linienmuster der wasserfreien Verbindung auf. Dieses bleibt bis 140°C bestehen. Dann erscheint ein neues, linienärmeres Muster, welches in der Abkühlphase bei 95°C wieder in das linienreiche Muster übergeht. Dieses Muster bleibt beim Abkühlen bestehen bis -71°C , wo dann erneut das kubische Linienmuster auftaucht, so daß auch bei der Rubidiumverbindung die Existenz einer wasserfreien kubischen Modifikation wahrscheinlich ist.

3.1.5. Untersuchungen an CsTlBr_4

Auch bei dieser Verbindung zeigt sich deutlich, daß die aus Wasser bzw. CH_3CN hergestellte und anschließend getrocknete Verbindung identisch mit der im Schmelzrohr erhaltenen ist. Es wurden jedoch bei Raumtemperatur unabhängig von der Darstellungsart unterschiedliche Pulverdiagramme gefunden, die keine Linien des kubischen Musters enthielten. Um feststellen zu können, ob auch hier Phasenumwandlungen auftreten, wurden GUINIER-SIMON-Aufnahmen im Temperaturbereich von -150°C bis 180°C angefertigt. Das zunächst

auftretende relativ linienarme Beugungsdiagramm ist identisch mit einigen anderen Raumtemperaturpulveraufnahmen. Von dieser Phase konnten Einkristalle erhalten und die Zellmetrik und die Raumgruppe bestimmt werden (RG: $P 2_1 2_1 2_1$). Bei 75°C erfolgt Umwandlung in eine Phase mit linienreichem Beugungsdiagramm. Es wurden hierzu ebenfalls äquivalente Pulveraufnahmen bei Raumtemperatur erhalten. Es scheint, daß sich diese Phase nur langsam in die rhombische Modifikation umwandelt. Beim weiteren Aufheizen verschwindet bei 148°C das linienreiche Diagramm und geht in ein linienärmeres über. Diese Umwandlung ist reversibel. Beim Abkühlen wird das linienreiche Muster zurückgehalten, während das Linienmuster der Anfangsphase auch bei tiefen Temperaturen nicht immer zurückgehalten wurde. Um festzustellen, ob auch bei der Cäsiumverbindung bei tiefen Temperaturen ein kubisches Linienmuster auftritt, wurde auch eine Aufnahme bei Temperaturen bis -150°C gemacht. Es blieb aber im gesamten Bereich das Linienmuster der rhombischen Phase bestehen. Damit ist gesichert, daß die wasserfreie Cäsiumverbindung im Gegensatz zu Literaturangaben nicht in der kubischen Form auftritt.

4. Einkristalluntersuchungen

4.1. Darstellung von Einkristallen

Da zur vollständigen Charakterisierung der Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden sollten, wurde nach unterschiedlichen Verfahren versucht, von den wasserfreien Tetrabromothallaten Einkristalle darzustellen:

4.1.1. Durch langsames Abkühlen der Schmelze

Die Substanzen wurden in evakuierten Glasampullen mit unterschiedlichem Füllungsgrad im elektrischen Ofen aufgeschmolzen und anschließend langsam abgekühlt (ca 5° C/Tag). Dabei entstanden besonders bei der Kalium- und bei der Cäsiumverbindung innerhalb des Schmelzkuchens grobkristalline Bereiche, aus welchen Einkristalle isoliert werden konnten.

4.1.2. Nach der BRIDGEMAN-Methode ⁷⁶⁾

Hierzu wurden die evakuierten Glasampullen, die die Substanzen enthielten, senkrecht in einen elektrischen

Ofen eingehängt. Der Ofen wurde auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Substanzen gebracht und anschließend mit einer Geschwindigkeit von drei Millimetern pro Tag nach oben gezogen. Dadurch wandert die Ampulle aus dem Ofen heraus und kühlt langsam vom Ampullenboden her ab. Auch hiermit konnten nur Schmelzkuchen mit grobkristallinen Bereichen erhalten werden, aus denen sich bei der Rubidiumverbindung Einkristalle isolieren ließen.

4.1.3. Solvothermal

Eine dickwandige Glasampulle wurde zu ungefähr 70 % mit wasserfreien Lösungsmitteln, z.B. Diethylether, und ca 1 g des jeweiligen Tetrabromothallats gefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Dann wurde sie im elektrischen Ofen auf 50-70⁰ C erhitzt. Hierbei trat jedoch teilweise Zersetzung der Substanzen ein, so daß dieses Verfahren nicht zum gewünschten Erfolg führte.

4.2. Röntgenographische Charakterisierung

Die erhaltenen Einkristalle wurden nach der üblichen Weissenberg- und Precession-Methode untersucht. Aus dem reziproken Gitter waren die Laue-Symmetrie und die Aus-

lösungen der jeweiligen Raumgruppe zu entnehmen. Mit den ermittelten Zellabmessungen wurden die GUINIER-Aufnahmen indiziert. Durch least-squares-Rechnung von standardisierten Beugungswinkeln wurden dann die verfeinerten Gitterkonstanten erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2.1. zusammengefaßt. Es wurden dort auch die an Hand von Pulveraufnahmen gefundenen Kristalldaten der rhombischen Phase von NH_4TlBr_4 und der aus Acetonitril gewonnenen Verbindung $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit aufgenommen. Von RbTlBr_4 konnte bisher noch kein vollständiger Datensatz erhalten werden. Die nach 1.2. erhaltenen Kristalle zeigten zwar zunächst Einkristallreflexe, diese gingen aber bereits nach kurzer Bestrahlungsdauer in DEBYE-Ringe über.

Tabelle 4.2.1. Kristalldaten wasserfreier Tetrabromothallate

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten (pm)	N ⁺⁾	$\rho_{\text{Rö}}$ g/cm ³
KTlBr_4	P nna - D _{2h} ⁷ Nr. 52 der Int. Tab. z = 4	a ₀ 795.2 (3) b ₀ 1036.0 (4) c ₀ 1042.1 (5)	56	4.35

⁺⁾ N = Anzahl der standardisierten Pulverreflexe

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten (pm)	N ⁺⁾	$\rho_{\text{Rö}}$ g/cm ³
NH ₄ TlBr ₄ rhomb.	P nna - D _{2h} ⁷ Nr. 52 der Int. Tab. z = 4	a ₀ 812.6 (8) b ₀ 1070.1 (13) c ₀ 1110.6 (10)	37	3.73
CsTlBr ₄	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ - D ₂ ⁴ Nr. 19 der Int. Tab. z = 4	a ₀ 763.4 (5) b ₀ 680.3 (4) c ₀ 1777.1 (11)	36	4.73
RbTlBr ₄ · CH ₃ CN	P 2 ₁ /c - C _{2h} ⁵ Nr. 15 der Int. Tab. z = 4	a ₀ 678.8 (6) b ₀ 1198.5 (6) c ₀ 1438.7 (7) B = 95.54 ⁰ (7)	58	3.88

⁺⁾ N = Anzahl der standardisierten Pulverreflexe

Ein Vergleich der experimentell gefundenen Molvolumina mit den berechneten (Tab. 4.2.2.) zeigt auch bei den nichtkubischen wasserfreien Tetrabromothallaten eine sehr starke Aufweitung des Gitters. Besonders groß ist diese bei NH₄TlBr₄ mit fast 20 Prozent. Diese Modifika-

tion ist trotzdem noch wesentlich dichter als wasserfreies, kubisches NH_4TlBr_4 wäre, denn dieses hätte eine Aufweitung von ca 35 Prozent gegenüber dem berechneten Wert.

Tabelle 4.2.2. Raumerfüllung bei den wasserfreien Tetrabromothallaten(III) (ber. nach BILTZ ⁷¹⁾)

Verbindung	Molvol. ber. cm^3/mol	Molvol. gef. cm^3/mol	Abweichung vom ber. Wert in %
KTlBr_4	118	129.4	+ 11.0
NH_4TlBr_4	121.5	145.4	+ 19.6
CsTlBr_4	128	139.0	+ 10.9

5. Strukturuntersuchungen an KTlBr_4

5.1. Intensitätsmessung

Die Kristalldaten der Verbindung sind bereits in Tabelle 4.2.1. verzeichnet. Zur Messung am Diffraktometer wurde ein unregelmäßig geformter Kristall verwendet ($d_{\text{max}} = 0.2 \text{ mm}$; $d_{\text{min}} = 0.15 \text{ mm}$). Die Intensitätsmessung erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung im ω -Scan.

Meßbedingungen:

Meßbereich: $3^{\circ} \leq \vartheta \leq 23^{\circ}$

Scangeschwindigkeit: $0.1^{\circ}/\text{sec}$

Scanbreite: $1.0^{\circ} + 0.2^{\circ} \tan \vartheta$

Untergrund: jeweils mit der halben Scan-Meßzeit zu
beiden Seiten des Reflexes

Absorptionskorrektur: keine

Maximale Scanzahl pro Reflex

bis zu einer Gesamtzählrate

von 1000 Einheiten: 20 Scans

Anzahl der unabhängigen Reflexe: 1130

Linearer Massenschwächungskoeff.: $\mu_{\text{AgK}\alpha} = 213.9 \text{ cm}^{-1}$

Durchschnittliches μ_d : 3.74

5.2. Entwicklung des Strukturmodells

Der im Anschluß an die Mittelung des Datensatzes durchgeführte E-Test wies in Übereinstimmung mit den gefundenen Auslöschungen (Ok1 mit $k + l = 2n + 1$, h01 mit $h + l = 2n + 1$ und hk0 mit $h = 2n + 1$) auf eine zentrische Struktur in der Raumgruppe $Pnna$ hin. In dieser Raumgruppe stehen vier vierzählige und eine achtzählige Punktlage zur Verfügung. Von den vierzähligen Punktlagen haben zwei die Lagesymmetrie 2 ($4c$, $4d$) und zwei

die Lagesymmetrie $\bar{1}$ (4a, 4b). Da auf Grund von spektroskopischen Befunden eine tetraedrische Umgebung am Thallium erwartet wurde, konnten die beiden letzteren Punktlagen für die Anordnung des Thallium in der Elementarzelle zunächst außer acht gelassen werden. Aus der PATTERSON-Synthese ergab sich, daß nur die Lage 4c in Frage kam, die Tl-Atome also Plätze auf der zweizähligen Achse parallel $[001]$ belegen müssen. Es konnten zwei mögliche Lagen für Thallium entnommen werden ($z = 0.18$ oder 0.32). In der nachfolgenden FOURIER-Synthese wurde auf die Lage mit $z = 0.18$ versuchsweise Thallium eingegeben. Es tauchten darin zwei weitere Elektronendichtemaxima bei $x = 0.35$, $y = 0.19$, $z = 0.04$ und bei $x = -0.006$, $y = 0.045$, $z = 0.321$ auf, sowie ein schwächeres bei $x = 1/4$, $y = 1/4$, $z = 0.68$ auf. Die beiden stärkeren Maxima, die ungefähr jeweils die doppelte Elektronendichte aufwiesen wie das bei $x = 1/4$, $y = 1/4$ wurden mit Brom besetzt, während auf die Lage des schwächeren Maximums Kalium eingegeben wurde. Eine Verfeinerung dieses Modells führte mit isotropen Temperaturfaktoren zu einem R-Wert von 0.147 , während mit anisotropen Temperaturfaktoren und insgesamt 30 Parametern ein R-Wert von $R = 0.090$ bzw.

$$R_w = 0.0796 \quad (R_w = \frac{\sum (|F_o - F_c| \sqrt{w})}{\sum (F_o \sqrt{w})}, \quad w = k / (\sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2))$$

$k = 0.06$ erhalten wurde. Die Verschiebungen aller Para-

meter lagen im letzten Zyklus unter $5 \cdot 10^{-3}$ der Standardabweichungen. Der sehr kleine Wichtungsfaktor k deutete auf eine systematische Verfälschung des Datensatzes hin. Es wurde vermutet, daß auch hier, wie bei den vorne beschriebenen kubischen Strukturen, eine große Anzahl von schwachen Reflexen, die im Bereich über $20^\circ 2\theta$ gemessen wurden, den Datensatz verfälscht, denn mit Vernachlässigung aller Reflexe mit $I < 3 \sigma(I)$ ergab sich $R = 0.076$, $R_w = 0.071$ und $k = 1.0$ und mit dem Datensatz bis $20^\circ 2\theta$ ergibt sich $R = 0.081$, $R_w = 0.074$ und k ebenfalls zu 1.0 .

Tabelle 5.2.1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren
in KTlBr_4
Standardabweichungen in Einheiten der
letzten Stelle

Atom	Koordinaten	thermische Parameter
Tl	x: 0.25 y: 0 z: 0.17889 (8)	U_{11} : 0.03033 (47)
		U_{22} : 0.03418 (51)
		U_{33} : 0.04269 (53)
		U_{12} : - 0.00580 (35)
		$U_{23} = U_{13} = 0$

Atom	Koordinaten	thermische Parameter
Br1	x: 0.34991 (24) y: 0.19149 (20) z: 0.04554 (18)	U_{11} : 0.0495 (10) U_{22} : 0.0549 (12) U_{33} : 0.0576 (11) U_{23} : 0.0218 (9) U_{13} : - 0.0093 (9) U_{12} : - 0.0174 (9)
Br2	x: - 0.00487 (24) y: 0.04476 (21) z: 0.32163 (17)	U_{11} : 0.0406 (9) U_{22} : 0.0424 (10) U_{33} : 0.0602 (11) U_{23} : - 0.0003 (8) U_{13} : 0.0116 (8) U_{12} : 0.0074 (8)
K	x: 0.68130 (74) y: 0.25 z: 0.25	U_{11} : 0.0404 (28) U_{22} : 0.0390 (29) U_{33} : 0.0644 (36) U_{23} : - 0.0053 (26) $U_{13} = U_{12} = 0$

5.3. Strukturbeschreibung und -diskussion

KTlBr_4 kristallisiert im GaCl_2 -Typ wie $\text{Tl}[\text{TlBr}_4]$. Die

Struktur ist aufgebaut aus Reihen von $[\text{TlBr}_4]$ -Tetraedern.
Die Zentren dieser Tetraeder liegen nahezu ($4z = 0.07 \hat{=} 73 \text{ pm}$)
auf den 2_1 -Achsen parallel $[010]$, die bei $x = z = 1/4$ bzw.
 $3/4$ durch die Elementarzelle laufen.

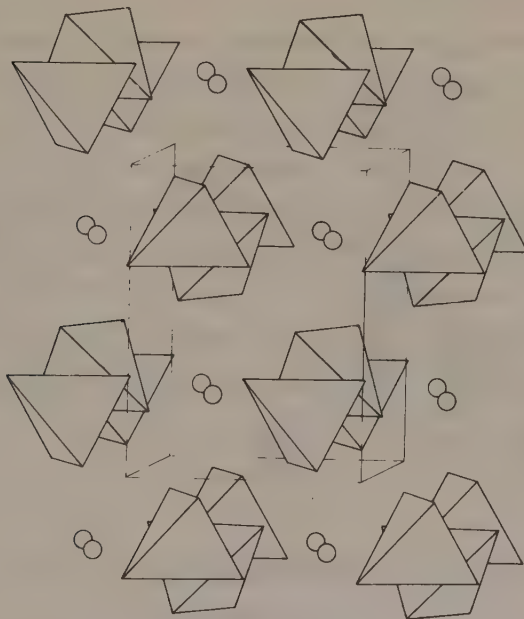


Abb. 5.3.1. Tetraederreihen in $[010]$ -Richtung

Die $[\text{TlBr}_4]$ -Tetraeder bilden zusammen mit den
Kalium-Ionen eine verzerrte innenzentrierte
Anordnung.

In den Lücken zwischen den Reihen sind die Kaliumatome angeordnet. Sie sind von acht Bromatomen, die von sechs verschiedenen Tetraedern stammen (vergl. Abb. 5.3.3.), umgeben. Der Koordinationspolyeder um die Kaliumatome ist als unregelmäßiger Dreieckdodekaeder (Bisdisphenoid) zu beschreiben.

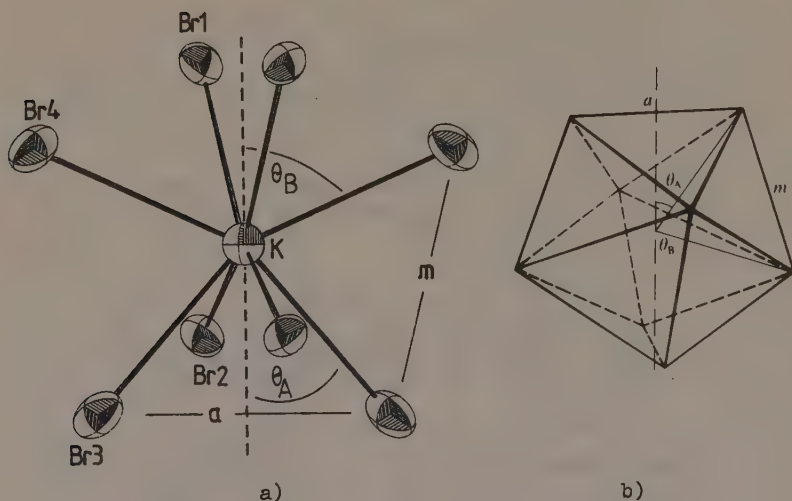


Abb. 5.3.2. a) Gefundener Polyeder in KTlBr_4
b) Idealer Polyeder

In Abb. 5.3.2. a) und b) ist ein Vergleich zwischen einem idealen Dreieckdodekaeder ⁷⁷⁾ und dem hier vorgefundenen gegeben. Es zeigt sich, daß die Abweichungen

nicht sehr groß sind. So liegt die Differenz bei den Winkeln θ_A und θ_B bei ca 3° und die Abweichung von den Abständen a und m , die im idealen Polyeder gleich sind, beträgt ± 18 pm. Die K-Br-Abstände variieren nur in engen Grenzen (336 - 344 pm) und sind gegenüber dem Abstand in KBr ($d_{K-Br} = 330$ pm) mit sechsfacher Kaliumkoordination leicht aufgeweitet. Die Vergrößerung der Ionenradien beim Übergang von sechsfacher Koordination zu achtfacher Koordination kann durch Multiplikation des Ionenradius bei sechsfacher Koordination mit dem empirischen Faktor von 1.06 abgeschätzt werden⁷⁸⁾. Im Fall des Kalium erhält man damit, bei Zugrundelegung des PAULING'schen⁷³⁾ Radius von 133 pm bei sechsfacher Koordination, einen Radius von 141 pm. Dieser Zunahme entspricht auch die o.a. Aufweitung der K-Br-Abstände.

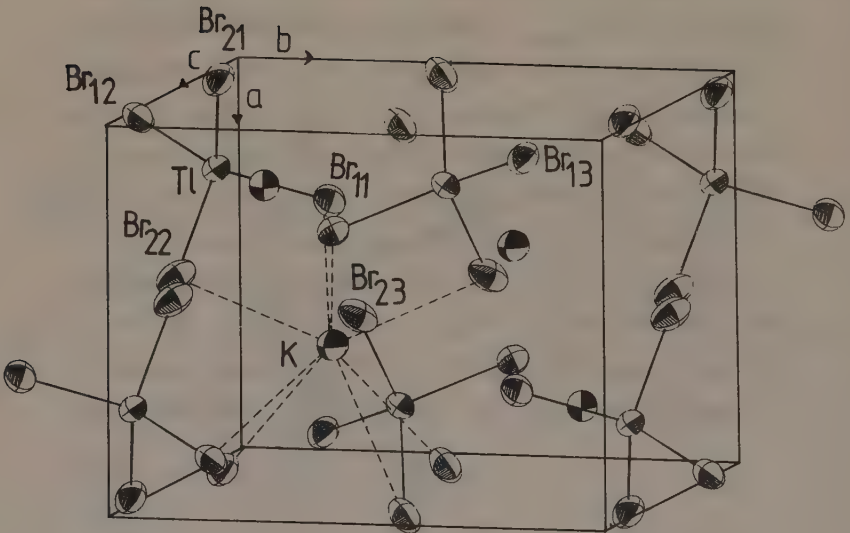


Abb. 5.3.3. Elementarzelle von KTiBr_4
Die K-Koordination ist mit gestrichelten
Linien eingezeichnet. Die Kennzeichnung
der Atome entspricht Tab. 5.3.1..

Tabelle 5.3.1. Wichtige Atomabstände in KTlBr_4

Atome	Abstände pm	Bezeichnung der Atome wie in Abb. 5.3.2. und Abb. 5.3.3.
Tl - Br11	255.1 (2)	
Tl - Br21	255.6 (2)	
Br11 - Br21	430.7 (3)	
Br11 - Br12	427.9 (3)	
Br11 - Br22	397.6 (3)	
Br11 - Br23	377.7 (3)	
Br11 - Br13	408.5 (3)	
K - Br1	344.2 (5)	
K - Br2	342.4 (3)	
K - Br3	336.3 (5)	
K - Br4	344.6 (3)	

Die Winkel im $[\text{TlBr}_4]^-$ -Tetraeder betragen:

Br11 - Tl - Br22: 102.25° (7)

Br11 - Tl - Br21: 114.98° (8)

Die Tl-Br-Abstände innerhalb der Tetraeder sind nahezu gleich, die Br-TlBr-Winkel weichen jedoch stark vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Tl-Br-Bindungslängen

stimmen mit der bei den kubischen Tetrabromothallaten $\text{MTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ überein (vergl. IV 4.4.).

Die Struktur unterscheidet sich grundlegend von der entsprechenden Chloroverbindung $\text{KTlCl}_4^{17,18}$. Der Aufbau der Chlorscheelite MTlCl_4 leitet sich vom CaF_2 -Typ ab. Die Chloratome bilden eine kubisch primitive Anordnung, bei der die Hälfte der Kuben durch Metallatome besetzt ist. Die Realstruktur von KTlCl_4 entsteht durch eine Verschiebung der Anionen, bei der die kubische Umgebung der Metallatome in ein Bisdisphenoid, zwei ineinandergestellte Tetraeder, übergeführt wird. Vier der Chloratome rücken jeweils an ein Thalliumatom heran und bilden einen TlCl_4 -Tetraeder, während die resultierende Anordnung um das größere Alkalikation nahezu dem eines regelmäßigen Dreieckdodekaeders entspricht. Der Verlust an Symmetrie bei dieser Verzerrung läßt sich gruppentheoretisch verfolgen.

Bei KTlBr_4 bilden die Bromidionen eine verzerrte kubisch-innenzentrierte Anordnung. Sie sind also dichter gepackt als bei der Chloroverbindung. Die Kationen besetzen, in einer idealisierten Anordnung dieser Packung, Oktaederlücken. Das Thallium sitzt auf einer Kantenmitte

der idealisierten kubisch innenzentrierten Zelle, während das Kaliumatom eine Flächenmitte besetzt. Die Realstruktur entsteht durch Verzerrung dieser Anordnung, wobei sowohl die Anionen als auch die Kationen ihre Plätze verlassen. Auch hier ist der Symmetrieabbau im Prinzip nachvollziehbar ($P nna \xrightarrow{K(2)} I mma \xrightarrow{b=2b} B \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$). Die Abweichungen von den idealisierten Positionen und die Verzerrungen der metrischen Verhältnisse sind jedoch sehr groß. Die Struktur unterscheidet sich auch von der Struktur einer weiteren verwandten Verbindung, "TlClBr"^{5,7)}, erheblich. Zwar findet man auch dort, wie in $KTlBr_4$, Tetraederreihen, diese verlaufen bei "TlClBr" auf den Höhen $1/4$ und $3/4$ in $[001]$ -Richtung, jedoch ist die Anordnung der Tetraeder in diesen Reihen von der in $KTlBr_4$ gänzlich verschieden. In $KTlBr_4$ ist jeweils eine Kante der Tetraeder annähernd parallel zur $[010]$ -Richtung, in welcher die Tetraederreihen verlaufen (vergl. Abb. 5.3.1.), während in "TlClBr" jeweils eine Dreiecksfläche annähernd parallel zur Richtung der Reihen ist. Die Tetraederspitzen zeigen dabei abwechselnd in Richtung $[100]$ und $[\bar{1}00]$ und tragen über die Fläche des in dieser Richtung folgenden Tetraeders zu einer Aufweitung der Koordination des Thallium(III) auf 4+1 bei, was bei $KTlBr_4$ nicht eintritt.

Es zeigt sich, daß sowohl bei den wasserfreien Chlorothallaten als auch bei den wasserfreien Bromothallaten die Kaliumverbindung in der gleichen Struktur wie die entsprechende valenzgemischte Verbindung $Tl[TlX_4]$ kristallisiert. Ist der Scheelittyp jedoch bei den Fluoro- und Oxoverbindungen verbreitet, so scheint es, daß $KTlBr_4$ und das isomorphe NH_4TlBr_4 die ersten nichtvalenzgemischten Verbindungen im $GaCl_2$ -Typ sind.

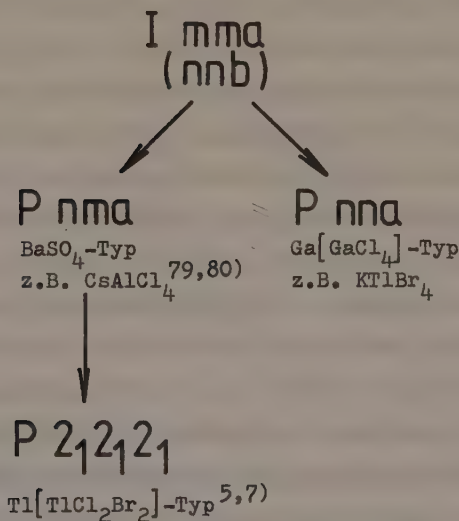


Abb. 5.3.4. Schema zur Strukturverwandtschaft von $M^I M^{III} X_4$ -Verbindungen

Abb. 5.3.4. zeigt die gruppentheoretisch nachvollziehbare Verwandtschaft des GaCl_2 -Typs zu anderen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4$ -Verbindungen. Besonders enge Beziehungen bestehen zum BaSO_4 -Typ, in dem auch CsAlCl_4 ^{79,80)} kristallisiert. Dort findet man ähnliche Tetraederreihen.

VII. UNTERSUCHUNGEN AN TRIRUBIDIUMHEXABROMOTHALLAT(III)- HYDRAT

1. Darstellung

Die Verbindung wurde nach PRATT ⁸¹⁾ in wäßriger Lösung dargestellt. Dazu wurde TlBr in Wasser aufgeschlämmt und mit überschüssigem Brom zu TlBr_3 oxidiert. Anschließend wurde Rubidiumbromid im siebenfachen Überschuß zugegeben. Um eine bessere Auflösung des Salzes zu erreichen, wurde leicht erwärmt und das überschüssige Brom anschließend mit Druckluft vertrieben. Die so entstandene Lösung wurde in einer Kristallisierschale langsam eingedunstet. Als erste Kristallfraktion fiel meist $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Form von hellgelben Kristallen an, beim weiteren Eindunsten entstanden dann luftstabile, orangegelbe kompakte Kristalle von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{ H}_2\text{O}$ mit Kantenlängen bis zu zwei Millimetern. Auf Grund ihrer Farbe können sie leicht von den Kristallen des kubischen $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unterschieden werden.

Analysenergebnisse in %:

Tl	Br	Thermogravimetrie		
		H ₂ O	TlBr + Br ₂	RbBr
ber.: 21.3	26.8	2.1	45.9	51.3
gef.: 20.7	27.1	2.6	46.2	51.4

2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Verbindung wurde auf übliche Weise mittels Pulver-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt.

Kristalldaten:

Formelgewicht:	960.8 g/mol
Raumgruppe:	$I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} - D_{4h}^{17}$ (Nr. 139 der Int. Tab.)
Gitterkonstanten aus 35 stand. Reflexen:	
	$a_0 = 1698.7$ (12) pm
	$b_0 = 1698.7$ (12) pm
	$c_0 = 1968.0$ (24) pm
Dichte:	$\rho_{Rö} = 3.93$ g/cm ³ für $z = 14$
	$\rho_{Pyk} = 3.98$ g/cm ³
Molvol. ber. ⁷¹⁾ :	235.1 cm ³ /mol
Molvol. gef.:	244.5 cm ³ /mol

3. Intensitätsmessung

Zur Intensitätsmessung am Diffraktometer wurde eine Kristallkugel mit $r = 0.14$ mm verwendet.

Meßbedingungen:

Meßbereich: $3^\circ \leq \vartheta \leq 24^\circ$

Scangeschwindigkeit: $0.15^\circ/\text{sec}$

Scanbreite: $0.90^\circ + 0.20^\circ \tan \vartheta$

Untergrund: jeweils mit Hälfte der Scan-Meßzeit zu beiden Seiten des Reflexes

Absorptionskorrektur für Kugelproben nach WEBER ⁷²⁾

Max. Scanzahl bis zur Erreichung einer

Gesamtzählrate von 1000 counts: 10 Scans

Gesamtzahl der unabhängigen Reflexe: 2440

Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu_{\text{AgK}\alpha} = 194.0 \text{ cm}^{-1}$

Durchschnittliches $\mu \cdot r$: 2.7

4. Modellfindung und Strukturverfeinerung

Der im Anschluß an die Mittelung durchgeführte E-Test ergab, daß die Verbindung eindeutig zentrisch sein sollte. Dies steht im Einklang mit früheren pyroelektrischen

Untersuchungen ⁸²⁾ an großen Einkristallen, die ein negatives Ergebnis brachten. Die in der PATTERSON-Synthese als starke Maxima auftretenden Lagen $8f$ ($1/4 \ 1/4 \ 1/4$), $4c$ ($0 \ 1/2 \ 0$) sowie $2a$ (000) wurden mit Thallium besetzt. Der folgenden FOURIER-Synthese konnten dann einige der Bromlagen entnommen werden. Es zeigte sich im Verlauf der Strukturverfeinerung, daß die Position 000 nicht mit Thallium zu besetzen war, denn nachdem einige der Bromatome lokalisiert waren, verschwand die Elektronendichte an dieser Stelle. Aus FOURIER-Synthesen konnten durch schrittweises Vorgehen die Positionen von zwölf verzerrten TlBr_6 -Oktaedern, sowie von 40 Rb-Atomen festgelegt werden. Dies führte zu einem Teilmodell (vergl. Abb. 4.1.), bei dem Kanäle parallel zur c -Achse im Ursprung und dem Zentrum der Zelle freibleiben. Innerhalb dieser Kanäle mußten die Positionen der noch fehlenden Strukturbausteine (2 Thallium-, 2 Rubidium- und 12 Bromatome, sowie 16 Wassermoleküle) vermutet werden.

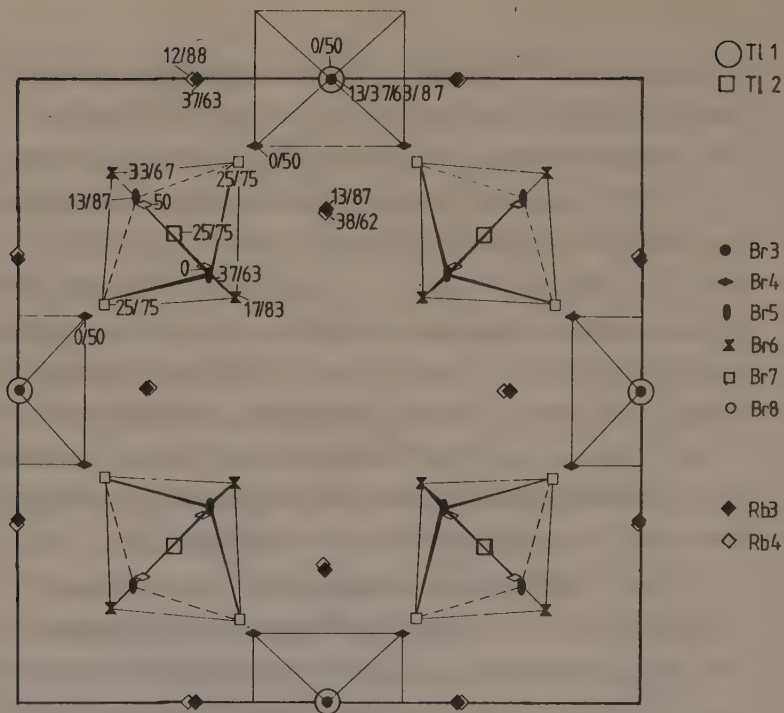


Abb. 4.1. Teilmodell zur Struktur von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$.
Die auf den Höhen 0 und $1/4$ liegenden Oktaeder sind skizziert. Höhenangaben in c/100.

Weitere Differenzen-FOURIER-Synthesen zeigten Elektronendichtemaxima mit dem Gewicht von Rubidium- bzw. Bromatomen auf der Lage $8j$ ($0.34 \frac{1}{2} 0$). Diese Position wurde mit Brom belegt. Da die Zuordnung der übrigen Maxima

Schwierigkeiten bereitete, wurde zunächst anisotrop verfeinert, und im Anschluß daran erneut eine Differenzen-FOURIER-Synthese durchgeführt. Diese erbrachte die in Tabelle 4.1. aufgeführten Maxima. Zur Deutung wurden drei verschiedene Modelle entwickelt.

Tabelle 4.1. Elektronendichtemaxima aus Differenzen-FOURIER-Synthesen und Zuordnungsvorschläge in $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$

Koordinaten der Maxima	Punkt- lage	relat. Stärke	Z u o r d n u n g Atom/Besetzungsfaktor		
			Modell 1	Modell 2	Modell 3
0 0 0.13	4e	100	Rb 1/2	Rb 3/4	Tl 1/4
0 0 0.40	4e	88	H ₂ O 1/4	Tl 1/4	H ₂ O 1/4
			Rb 1/2		Rb 1/2
0 0 0.48	4e	86	Tl 1/4	Tl 1/4	Tl 1/4
0.13 0 0	8i	65	Br 3/8	Br 1/2	Br 3/8
			Rb 1/8		
0 0 0.35	4e	28	Br 1/4	Rb 1/4	Br 1/4
0.15 0 0.21	16n	20	H ₂ O 1	H ₂ O 1	H ₂ O 1

Vergleicht man das Teilmodell aus Abb. 4.1. mit dem von HOARD und GOLDSTEIN ¹⁹⁾ aus Pulverdaten entwickelten Modell, so findet man nach einer Verschiebung des Ursprungs um $0 \ 0 \ 1/2$ Übereinstimmung in den Atomlagen. Nach dem Modell der o.g. Autoren sollten in den noch freien Röhren bei $(00z)$ und $(1/2 \ 1/2 \ z)$ jeweils ein TlBr_6 -Oktaeder, ein $\text{Rb}(\text{OH}_2)_6$ -Oktaeder und die Wassermoleküle (als Quadrate angeordnet) sein (vergl. Abb. 4.2.).

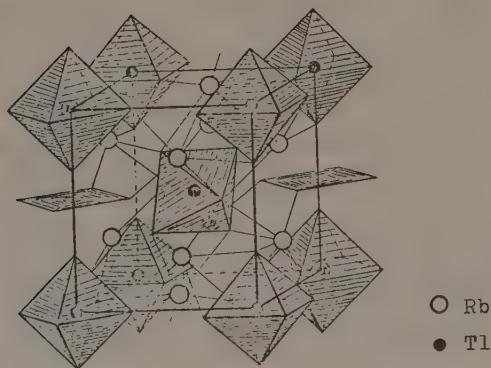


Abb. 4.2. Strukturmodell von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$ nach HOARD und GOLDSTEIN ¹⁹⁾ ($1/8$ -Elementarzelle)

Die Strukturanalyse mit Einkristallen ergab jedoch, daß die Position im Ursprung (2a) freibleiben muß. Die Lage 2b ($0\ 0\ 1/2$), die auf Grund der dort gefundenen Elektrodichten stets nur mit einem Thallium pro Elementarzelle besetzt werden konnte, war stets aufgespalten in zwei Positionen bei $0\ 0\ 0.48$ und $0\ 0\ 0.52$. Das Thallium ist also um ca 40 pm aus dem Schwerpunkt längs $[001]$ verschoben. Auf Grund des Abstandes zu den um diese Positionen quadratisch angeordneten Bromatome der Punktlage 8g von 283 pm war aber eine Besetzung dieser Position mit einem anderen Atom wie Rubidium, Brom oder Wasser nahezu mit Sicherheit auszuschließen. Sie wurde deshalb in allen Modellen statistisch mit einem Thallium pro Elementarzelle besetzt. In allen Modellen gleich besetzt wurde auch die Punktlage 16n ($0.15\ 0\ 0.21$) mit Wasser. Dies entspricht auch einer Wasserlage im Modell HOARDS und GOLDSTEINS¹⁹⁾. Im weiteren wurden die erwähnten drei Modelle unterschiedlich entwickelt.

Modell 1

In Modell 1 wurde zusätzlich zu den bereits genannten Positionen bei $0\ 0\ 0.35$ ein Bromatom sowie ein Neonatom an Stelle von Wasser auf $0\ 0\ 0.40$ statistisch mit einem Vier-

tel des Gewichts eingegeben. Das mit Thallium belegte Maximum auf der Position 0 0 0.48 etc. erhielt damit eine pseudooktaedrische $\text{Br}_5(\text{OH}_2)$ -Umgebung. Weiter wurde auf 4e (0 0 0.40) ein Rubidiumatom statistisch mit halbem Gewicht eingegeben. Die Punktlage 8i (0 0.13 0) wurde mit Brom und 4e (0 0 0.13) wurde mit Rubidium ebenfalls statistisch, wie in Tabelle 4.1. angegeben, besetzt. Damit entsteht folgendes Modell:

Auf den Lagen 0 0 $1/2$ und $1/2$ $1/2$ 0 erhält man statistisch eine $\text{TlBr}_5(\text{OH}_2)$ -Gruppierung sowie eine Br_4Rb_2 -Gruppierung. Die Rubidiumatome auf der Lage 0 0 0.40 etc. erhalten durch die Oktaederspitzen (Br_6 in Abb. 4.1.) der TlBr_6 -Oktaeder bei $1/4$ $1/4$ $1/4$ noch vier weitere Nachbarn. Sie haben damit eine verzerrte kubooktaedrische Umgebung (Rb-Br-Abstände: 340 pm (4x) und 385 pm (4x)). Dazu kommen auf den Positionen 8i (0 0.13 0) und 4e (0 0 0.13) noch Rubidium- und Bromatome, deren Lagen eine oktaedrische Anordnung um 000 bzw. $1/2$ $1/2$ $1/2$ bilden. Diese Positionen zentrieren, wenn man die Anordnung idealisiert, den von den Bromatomen Br_5 (vergl. Abb. 4.1.) gebildeten Quader. Sie bilden also mit diesen zusammen einen Ausschnitt aus einem flächenzentrierten Gitter. Das Rubidiumatom hätte auf der Position 0 0 0.13 vier Wassernachbarn im Abstand von 300 pm und Bromnachbarn im Abstand

von 344 pm, jedoch ist dieses Modell mit der analytisch gefundenen Stöchiometrie nicht vereinbar. Es müßte sich bei Annahme dieses Modells eine Bruttoformel von

$\text{Rb}_{3.4}\text{TlBr}_{6.4} \cdot 1.3 \text{ H}_2\text{O}$ ergeben, was einem Anteil von 19.8 % Tl und 28.2 % Rb gegenüber 21.3 % Tl und 26.8 % Rb in $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{ H}_2\text{O}$ entspräche.

Modell 2

Hier wurde die Punktlage 4e (0 0 0.40) an Stelle von zwei Rubidium und einem Wasser statistisch mit einem Thallium belegt. Dieses Thallium müßte auf Grund der sich ergebenden Tl-Br-Abstände als Thallium(I) angesehen werden. Es ergäbe sich zum Thallium(III) bei 0 0 0.48 etc. ein Tl-Tl-Abstand von 245 pm, so daß eine Tl_2 -Gruppe mit ungleichwertigem Thallium gebildet würde. Diese Tl-Tl-Anordnung kann auf Grund der gefundenen Elektronendichte statistisch nur einmal pro Elementarzelle vorkommen. Auf die Brompositionen in Modell 1 bei (0 0 0.35) wurde ein Rubidiumatom eingegeben. Mit den übrigen aus Tabelle 4.1. ersichtlichen Besetzungen ergibt sich die Bruttoformel von

$\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot \text{Rb}_5\text{TlBr}_{12} \cdot 1.3 \text{ H}_2\text{O}$, die zwar der gefundenen Stöchiometrie sehr nahe kommt, jedoch ist die postulierte Tl-Tl-Anordnung recht unwahrscheinlich und das Modell

ohne zusätzliche Bestätigung durch weitere Messungen nicht akzeptabel.

Modell 3

In Modell 3 wurde die Besetzung um die Punktlage 2b (0 0 1/2) analog Modell 1 vorgenommen. An Stelle von Rubidium bei 0 0 0.13, das die Lage dort zur Hälfte besetzt, wurde jedoch ein Thalliumatom statistisch mit einem Viertel des Gewichts eingegeben. Eine weitere Differenzen-FOURIER-Synthese ergab, daß diese Position nochmals gesplittet werden mußte, daß also das Thalliumatom nicht bei 0 0 0.13, sondern bei ca 0.02 0.02 0.13 liegen sollte. Mit der Eingabe von Thallium auf diese Position erhält man eine Umgebung für dieses Teilchen von vier Wassermolekülen und von vier Brompositionen auf 0.13 0 0, die statistisch besetzt sind. Es zeigte sich, daß auch diese Bromlage gesplittet sein sollte (0.13 0 0 $\rightarrow$ 0.13 0.01 0). Mit dieser Besetzung erhält man eine Bruttoformel von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 1.2 \text{ H}_2\text{O}$. Der gefundene Wassergehalt liegt damit leicht über dem von PRATT ⁸¹⁾ angegebenen Wert, wird aber auch durch TGA-Analysen bestätigt (vergl. S. 115). Dieses Modell erschien annehmbar und wurde verfeinert. Nach dem letzten Zyklus ergab sich mit einem Datensatz bis $\theta = 20^\circ$ und 1285 unabhängigen Reflexen bei 80 Parametern $R = 0.074$ und $R_w = 0.066$.

Tabelle 4.2. Besetzung der Punktlagen und Atomparameter
in $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ (Modell 3)

Atom	Punktlage	Lagesymmetrie	Parameter	Bes.-faktor
Tl1	4c (0 1/2 0)	mmm		1
Tl2	8f (1/4 1/4 1/4)	2/m		1
Tl3	4e (00z)	4mm	z=0.0252 (5)	1/4
Tl4	16m (xxz)	m	x=0.0104 (6) z=0.1331 (4)	1/16
Br1	4e (00z)	4mm	z=0.3427 (17)	1/4
Br2	16l (xy0)	m	x=0.1321 (5) y=0.0077 (14)	3/16
Br3	8g (0 1/2 z)	mm	z=0.1339 (1)	1
Br4	16l (xy0)	m	x=0.3836 (1) y=0.1163 (1)	1
Br5	16m (xxz)	m	x=0.1906 (1) z=0.1342 (1)	1
Br6	16m (xxz)	m	x=0.3497 (1) z=0.1693 (4)	1
Br7	16k (x 1/2+x 1/4)	2	x=0.3630 (1)	1
Br8	8j (x 1/2 0)	mm	x=0.3357 (2)	1
Rb1	4e (00z)	4mm	z=0.3994 (5)	1/2
Rb2	8h (xx0)	mm	x=0.2969 (5)	1
Rb3	16n (x0z)	m	x=0.2941 (11) z=0.3680 (1)	1
Rb4	16n (x0z)	m	x=0.2808 (2) z=0.1200 (1)	1
H ₂ O1	4e (00z)	4mm	z=0.3427 (15)	1/4
H ₂ O2	16n (x0z)	m	x=0.1498 (13) z=0.2153 (15)	1

Tabelle 4.3. Thermische Parameter in $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ (Modell 3)

Atom				
Tl1	$U_{11}: 0.0208 (10)$	$U_{22}: 0.0254 (10)$	$U_{33}: 0.0258 (10)$	$U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$
Tl2	$U_{11}=U_{22}=0.0297 (5)$	$U_{33}: 0.0286 (7)$	$U_{23}=U_{13}=0.0034 (5)$	$U_{12}: 0.0045 (5)$
Tl3	$U : 0.0426 (23)$			
Tl4	$U : 0.0088 (32)$			
Br1	$U : 0.0677 (69)$			
Br2	$U : 0.0271 (30)$			
Br3	$U_{11}: 0.0296 (19)$	$U_{22}: 0.0445 (21)$	$U_{33}: 0.0269 (19)$	$U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$
Br4	$U_{11}: 0.0312 (13)$	$U_{22}: 0.0263 (13)$	$U_{33}: 0.0400 (15)$	$U_{23}=U_{13}=0$ $U_{12}: 0.0066 (10)$
Br5	$U_{11}=U_{22}=0.0464 (10)$	$U_{33}: 0.0339 (15)$	$U_{23}=U_{13}=-0.0022 (10)$	$U_{12}: 0.0064 (14)$
Br6	$U_{11}=U_{22}=0.0433 (9)$	$U_{33}: 0.0338 (15)$	$U_{23}=U_{13}=0.0088 (10)$	$U_{12}: 0.0062 (12)$
Br7	$U_{11}=U_{22}=0.0380 (9)$	$U_{33}: 0.0413 (19)$	$U_{23}=U_{13}=0.0145 (40)$	$U_{12}:-0.0100 (12)$
Br8	$U_{11}: 0.0305 (18)$	$U_{22}: 0.0331 (19)$	$U_{33}: 0.0393 (22)$	$U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$
Rb1	$U : 0.0270 (22)$			
Rb2	$U_{11}=U_{22}=0.0408 (12)$	$U_{33}: 0.0348 (120)$	$U_{23}=U_{13}=0$	$U_{12}: 0.0150 (17)$
Rb3	$U_{11}: 0.0308 (12)$	$U_{22}: 0.0397 (14)$	$U_{33}: 0.0350 (15)$	$U_{23}: 0.0 (168)$ $U_{13}=U_{12}=0$
Rb4	$U_{11}: 0.0430 (15)$	$U_{22}: 0.0402 (14)$	$U_{33}: 0.0424 (17)$	$U_{23}: 0.0 (168)$ $U_{13}=U_{12}=0$
H ₂ O1	$U : 0.0677 (69)$			
H ₂ O2	$U_{11}: 0.0849 (99)$	$U_{22}: 0.1237 (116)$	$U_{33}: 0.1669 (134)$	$U_{23}: 0.0025 (123)$ $U_{13}=U_{12}=0$

5. Strukturbeschreibung und -diskussion

Die nach Modell 3 gefundene Struktur ist als Gerüst von stark verzerrten TlBr_6 -Oktaedern zu beschreiben. Diese Oktaeder besetzen mit ihren Zentren zwei kristallographisch verschiedene Lagen (8f und 4c) der Lagesymmetrie $2/m$ bzw. mmm . Diese zwölf TlBr_6 -Oktaeder pro Elementarzelle werden verbunden von 40 Rubidiumatomen, die die Punktlagen $16n$ (0 0.29 0.37 und 0 0.28 0.12) und $8h$ (0.30 0.30 0) besetzen. Innerhalb dieses Gerüstes bleiben dann als freie Hohlräume noch die bereits erwähnten Röhren im Zentrum und an den Ecken der Zelle, die, wie bei der Modellfindung beschrieben, in statistischer Verteilung mit $\text{TlBr}_5(\text{OH}_2)$ -Oktaedern (Tl3 auf 0 0 0.48 etc.), zusätzlichen Thallium (Tl4 auf 0 0 0.13) sowie $\text{Rb}_2\text{Br}_{12}$ -Doppeloktaedern besetzt sind.

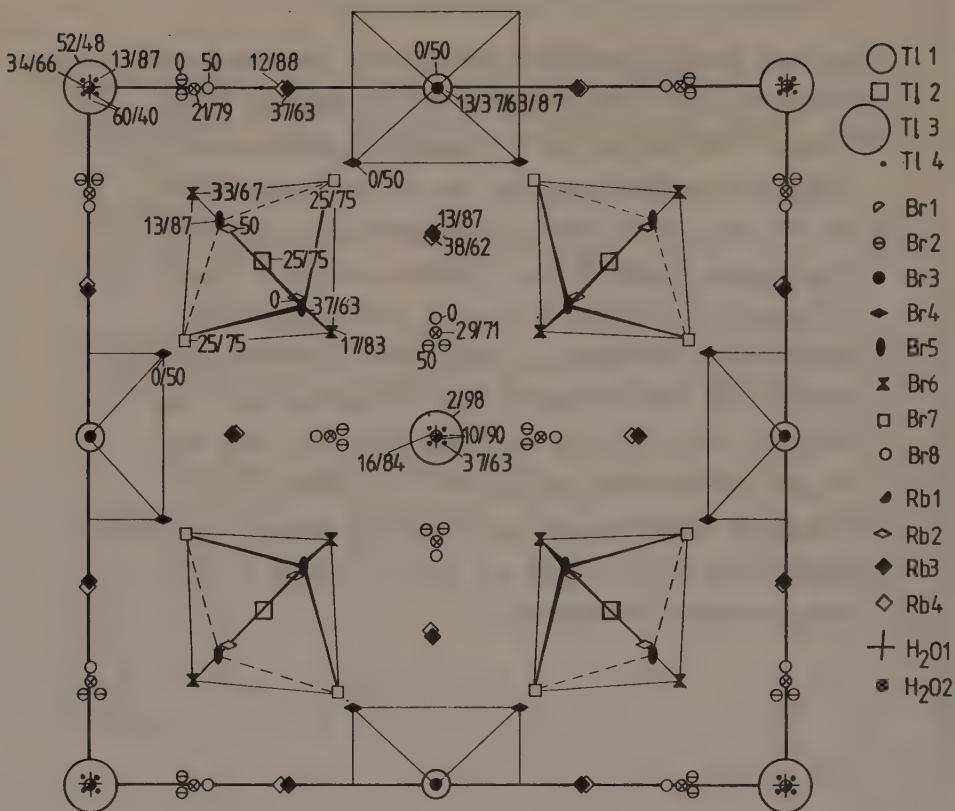


Abb. 5.1. Projektion der Elementarzelle von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ (Modell 3) auf die a,b-Ebene. Die Oktaeder auf der Höhe 0 und auf der Höhe $1/4$ sind skizziert (Höhenangaben in c/100).

Abb. 5.2. zeigt die Röhre bei $(1/2 \ 1/2 \ z)$. In 5.2.a sind alle mit Elektronendichte besetzten Positionen eingezeichnet, während 5.2.b einen aus dem Modell 3 abgeleiteten Vorschlag einer sinnvollen Anordnung der Baugruppen innerhalb der Röhren zeigt.

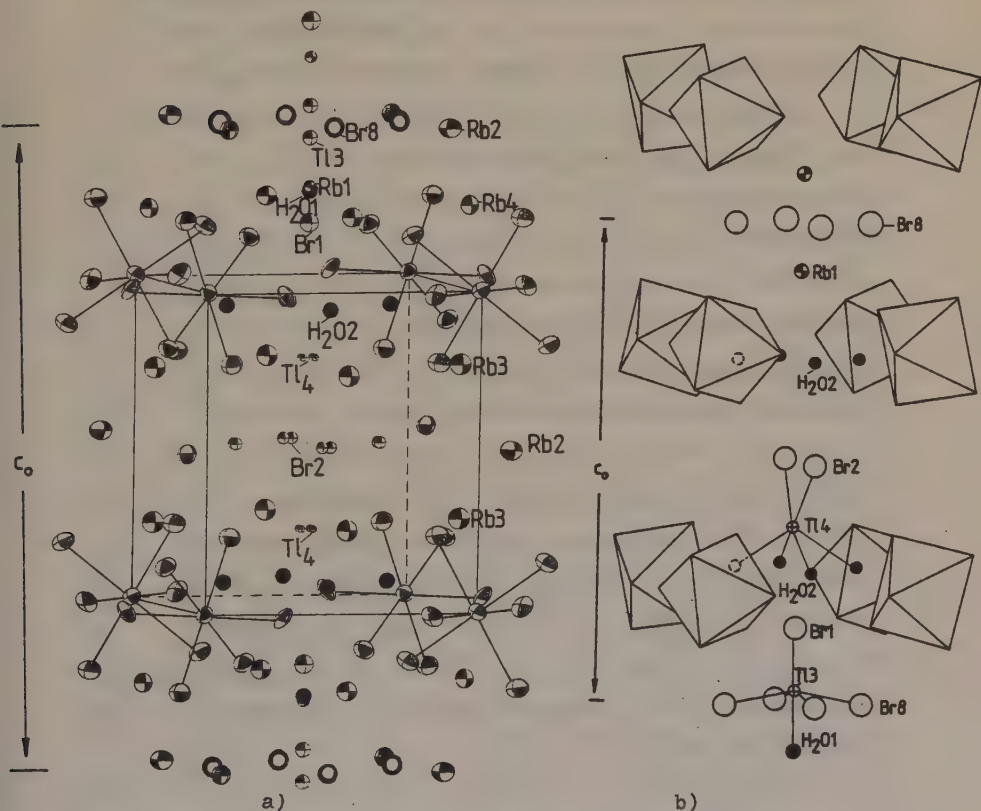


Abb. 5.2. Strukturausschnitt von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ mit Zentrum bei $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

- a) Alle mit Elektronendichte belegten Maxima sind eingezeichnet.
- b) Aus Modell 3 abgeleitete mögliche Anordnung der Baugruppen.

Die Thallium-Brom-Abstände innerhalb der Oktaeder sind sehr unterschiedlich. Die Oktaeder mit Zentrum bei $O \frac{1}{2} O$ etc. sind stark gestaucht. Der Abstand von Thallium zu den an den Spitzen sitzenden Bromatomen ($Br3$) beträgt nur 263.1 pm, während die Bromatome $Br4$ 279.1 pm entfernt sind. Ähnlich groß ist die Verzerrung auch bei den mit Zentrum auf 8f sitzenden Oktaedern. Dort sind die Abstände zu $Br5$ und $Br7$ mit 268.4 und 271.2 pm etwa gleich lang, während der Abstand von Thallium zu den transständigen $Br6$ -Atomen 287.0 pm beträgt. Diese Bromatome koordinieren die Punktlagen $O O \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{2} \frac{1}{2} O$ quaderförmig und bilden zusammen mit $Br8$ die verzerrte kuboktaedrische Umgebung um $Rb1$. Ähnlich verzerrte Oktaedergruppen wurden von GRUNWALD ¹⁷⁾ in $(NH_4)_3TlCl_6$ gefunden. Auch der fehlgeordnete $TlBr_5(OH_2)$ -Oktaeder wurde analog in Chlorokomplexen schon gefunden (z.B. $Cs_2TlCl_5OH_2$ ²³⁾ und $Rb_2TlCl_5OH_2$ ²⁴⁾). Allerdings ist hier der $Tl-OH_2$ -Abstand mit 261.5 pm wesentlich größer als in $Rb_2TlCl_5OH_2$ (223 pm). Recht ungewöhnlich ist allerdings die Koordination für das stark fehlgeordnete $Tl4$, dessen idealisierte Position bei $O O 0.13$ annähernd würfelförmig von vier Wassermolekülen und vier Brompositionen umgeben ist.

Tabelle 5.1. Interatomare Abstände und Winkel in

$\text{Rb}_3\text{TlBr}_4 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ nach Modell 3

Tl1 - Br4	279.2 (2) pm	Winkel: Br4-Tl1-Br3	89.96° (5)
Tl1 - Br3	263.1 (3) pm		
Tl2 - Br5	268.4 (3) pm		
Tl2 - Br6	287.0 (3) pm	Winkel: Br5-Tl2-Br6	88.51° (5)
Tl2 - Br7	271.2 (2) pm		
Tl3 - Br1	259.6 (2) pm	Tl3 - Br8	283.0 (3) pm
Tl3 - H ₂ O1	261.5 (18) pm		
Tl4 - H ₂ O2	286.9 - 316.7 pm		
Tl4 - Br2	333.2 - 357.5 pm		
Br1 - Br6	361.4 (3) pm		
Rb1 - Br8	341.7 (6) pm	Rb1 - Br6	385.1 (4) pm
Rb1 - Rb1	395.5 (14) pm		
Rb2 - Br6	356.0 (4) pm	Rb2 - Br4	340.0 (6) pm
Rb2 - Br8	350.8 (4) pm	Rb2 - Br5	366.8 (6) pm
Rb3 - Br7	348.5 (4) pm	Rb3 - Br8	340.3 (6) pm
Rb3 - Br4	359.5 (4) pm	Rb3 - Br3	349.5 (4) pm
Rb3 - Br6	360.4 (6) pm	Rb3 - H ₂ O2	387.2 (18) pm
Rb4 - Br4	353.6 (4) pm	Rb4 - Br5	358.9 (4) pm
Rb4 - Br7	372.5 (4) pm	Rb4 - Br3	373.0 (6) pm
Rb4 - Br2	345.6 (6) pm	Rb4 - H ₂ O2	290.6 (18) pm

Dadurch, daß die Lage aber nochmals gesplittet ist (0 0 0.13 $\rightarrow$ 0.02 0.02 0.13 etc.), ist das Tl4 auf eine Würfelfläche verschoben. Damit erhält es jeweils zwei nähere Wasser- ($d_{\text{Tl4-H}_2\text{O}_2} = 286.9 \text{ pm}$) und Bromnachbarn ($d_{\text{Tl4-Br2}} = 333.2 \text{ pm}$), während die restlichen beiden Wasser und Brom dadurch weiter entfernt ($d_{\text{Tl4-H}_2\text{O}_2} = 316.7 \text{ pm}$, $d_{\text{Tl4-Br2}} = 357.5 \text{ pm}$) sind. Brom besetzt die Punktlage 0.01 0.13 0 statistisch, so daß pro Tl4 drei Br2 vorhanden sind. Aus sterischen Gründen kann von den beiden Thallium-nahen Brompositionen nur eine besetzt sein. Damit erhält das Thallium drei nähere Nachbarn und drei weiter entfernte. Br2 und H₂O₂ sind außerdem noch an Rb3 bzw. Rb4 koordiniert (vergl. Abb. 5.2.). Die Rubidiumionen besetzen drei kristallographisch verschiedene Punktlagen und haben unterschiedliche Koordination. Rb3 und Rb4 besetzen die Lage 16n und sind in Form eines tricapped trigonalen Prismas von acht Bromatomen im Abstand von 340 - 366 pm und einem Wassermolekül im Abstand von 387 pm umgeben. Rb2, das die Punktlage 8h besetzt, ist achtfach von Brom umgeben. Der Koordinationspolyeder entspricht einem stark verzerrten Dreieckdodekaeder. Die Rb2-Br-Abstände liegen im Bereich von 340 - 366 pm. Rb1 ist ebenfalls achtfach, aber in Form eines verzerrten Kuboktaeders von Brom koordiniert ($d_{\text{Rb1-Br8}} = 341.7 \text{ pm}$, $d_{\text{Rb1-Br6}} = 385.1 \text{ pm}$).

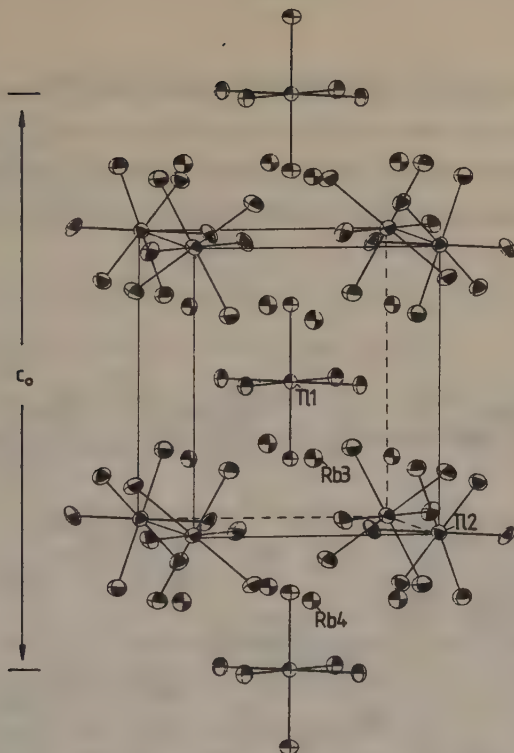


Abb. 5.3. Darstellung der Röhren längs $[001]$ bei $(0 \ 1/2 \ z)$

Betrachtet man in erster Linie die Anordnung der Thallium- und Bromatome, so kann man die Struktur als eine Röhrenstruktur beschreiben. Man findet drei verschiedene Röhren längs $[001]$. Bei $(0 \ 1/2 \ z)$ folgen Tl-Br₆-Oktaeder jeweils mit den Spitzen aufeinander. Bei $(1/4 \ 1/4 \ z)$

findet man schräg liegende Tl-Br_6 -Oktaeder, während bei $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} z)$ eine abwechselnde Besetzung mit TlBr_5OH_2 -Oktaedern bzw. RbBr_8 -Kuboktaedern und $\text{TlBr}_{3/2}(\text{OH}_2)_4$ -Gruppierungen auftritt (vergl. Abb. 5.2., 5.3. und 5.4.).

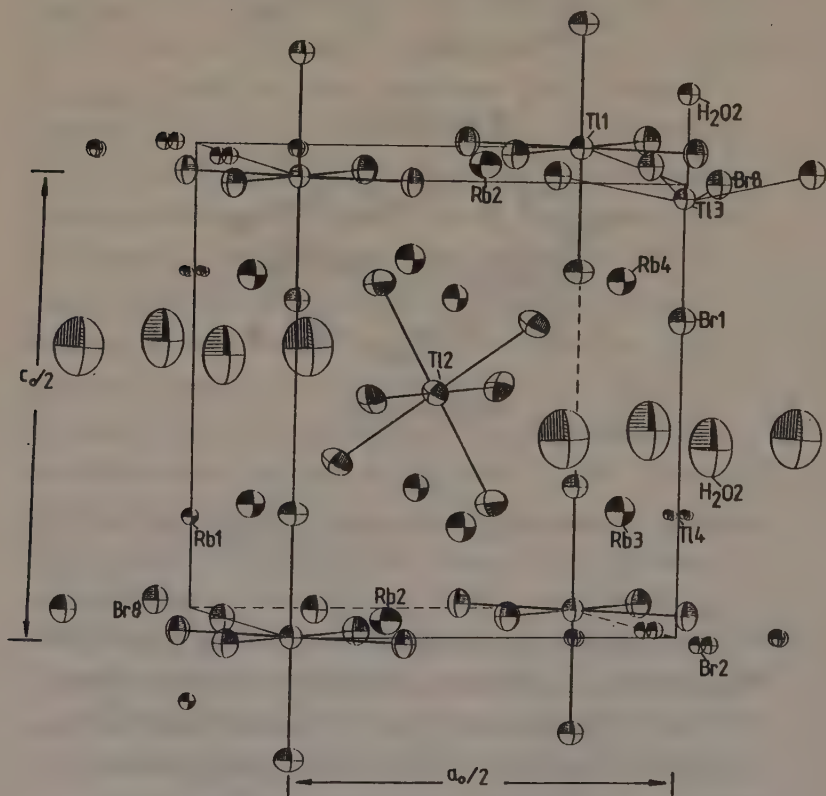
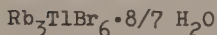
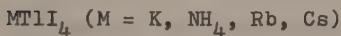
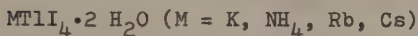
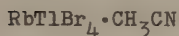
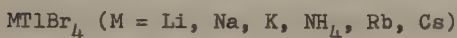
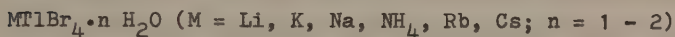


Abb. 5.4. $1/8$ -Elementarzone von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ nach Modell 3 (Zentrum bei $3/4 \ 3/4 \ 1/4$).

VIII. SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHER TEIL

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Festkörper-RAMAN-Spektren von folgenden Verbindungen gemessen:



Von einigen dieser Verbindungen waren schon Schwingungsspektren publiziert ^{21,22,47,59,83,84}). Die Ergebnisse wurden zum Vergleich herangezogen.

1. Spektren der kubischen Tetrahalogenothallate(III)

Durch die Röntgenstrukturanalyse an $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde gefunden, daß in diesen Verbindungen gestauchte TlBr_4 -Tetraedergruppen der Symmetrie $\bar{4}-S_4$ vorliegen. Gleiche Symmetrieverhältnisse sind auch bei den isostrukturellen Tetraiodothallaten,

sowie bei den restlichen kubischen Tetrabromothallaten(III) zu erwarten.

Infolge dieser Symmetrierniedrigung von $T_d \rightarrow S_4$ ist eine Aufspaltung der Schwingungsmoden der Rasse F_2 nach A+E zu erwarten. Diese Aufspaltung wird bei allen Verbindungen im Bereich der Valenzschwingungen gefunden, während bei den Deformationsschwingungen nur $NaTlBr_4 \cdot 2 H_2O$ und $LiTlBr_4 \cdot n H_2O$ eine Aufspaltung zeigen.

Tabelle 1.1. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der wasserhaltigen Tetrabromothallate

Verbindung	Z u o r d n u n g s v o r s c h l a g			
	$\nu_1 (A_1)$	ν_3	ν_2 / ν_4	
$LiTlBr_4 \cdot n H_2O$	185	199	60	76, 40
$NaTlBr_4 \cdot 2 H_2O$	183	207	62.5, 58	76, 50
$KTlBr_4 \cdot 2 H_2O$	182.5	197	63	
$NH_4TlBr_4 \cdot 2 H_2O$	183	197	62	
$RbTlBr_4 \cdot H_2O$	183.5	197	64	
$CsTlBr_4 \cdot H_2O$	183	197	63	

Bei den Tetraiodothallaten findet man ähnliche Verhältnisse. Die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von den Kationen ist auch hier sehr klein. Bei fast allen der hier untersuchten Verbindungen tritt im Bereich von 250 cm^{-1} bis 260 cm^{-1} eine zusätzliche Bande auf, die auf den Resonanz-RAMAN-Effekt zurückgeführt wird.

Tabelle 1.2. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Tetraiodothallate

Verbindung	Z u o r d n u n g s v o r s c h l a g			
	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_3 (F_2)$	ν_2/ν_4	$2\cdot\nu_1$
$\text{KTlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$	125	151	52	251
KTlI_4	128	160	54	255
$\text{NH}_4\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$	128	153	52	
NH_4TlI_4	127	150	49	255
$\text{RbTlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$	124	151	50	255
RbTlI_4	126	152	48	254
$\text{CsTlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$	129	164	60	256
CsTlI_4	130	147		
		162	60	257
		145		

Aus Tabelle 1.1. geht hervor, daß die Schwingungsfrequenzen der ν_1 -Schwingung bei $\text{MTlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 1 - 2$) vom Kation völlig unabhängig sind, was auch aus der Struktur dieser Verbindungen erklärbar ist (vergl. IV. 4.4., denn die Kationen besetzen relativ grose Lücken im Verband der $[\text{TlBr}_4]^-$ -Gruppen.

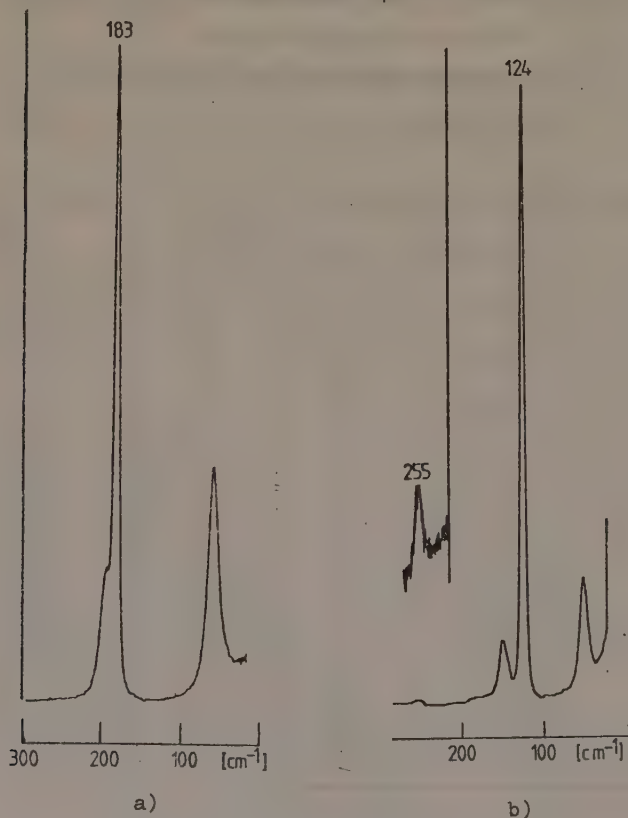


Abb. 1.1. RAMAN-Spektrum von a) $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
b) $\text{RbTlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

2. Spektren der wasserfreien Tetrabromothallate

Von den o.g. wasserfreien Tetrabromothallaten wurden im Rahmen dieser Arbeit die Strukturen von KTlBr_4 und NH_4TlBr_4 aufgeklärt. Beide Verbindungen kristallisieren in der " GaCl_2 "-Struktur (RG P nna). Das Thallium(III) besetzt die Punktlage $4c$ der Lagesymmetrie $2-C_2$.

Tabelle 2.1. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der im " GaCl_2 "-Typ kristallisierenden Verbindungen KTlBr_4 und NH_4TlBr_4

Verbindung	Z u o r d n u n g s v o r s c h l a g			
	ν_1	ν_3	ν_2/ν_4	
KTlBr_4	187	206	73	81, 49
NH_4TlBr_4	184	198 sh	64	91 sh, 39

sh = Schulter

Tabelle 2.2. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] weiterer wasserfreier Tetrabromothallate(III)

Verbindung	Z u o r d n u n g s v o r s c h l a g			
	ν_1	ν_3	ν_2/ν_4	
LiTlBr_4	185	201	61	89 sh, 71, 44, 32
NaTlBr_4	183	203 sh	60	89 sh, 41 31 sh
RbTlBr_4	184	208, 194 sh	66	76 sh, 39
CsTlBr_4	185	213	68	84, 36

sh = Schulter

Eine Einheitszellengruppenanalyse ⁸⁵⁾ für diesen Strukturtyp ergibt für die zu erwartenden Schwingungen ein recht kompliziertes Bild (vergl. Tab. 2.2.). Es sind demnach im RAMAN-Spektrum im Bereich der Valenzschwingungen zwei ν_1 -Schwingungen und sechs ν_3 -Schwingungen zu erwarten. Das Spektrum bei Raumtemperatur zeigt aber nur je eine ν_1 - und ν_3 -Schwingung. Diese beiden Moden

liegen aber weiter auseinander als bei den kubischen Tetrabromothallaten(III).

Tabelle 2.3. Einheitszellengruppenanalyse für den GaCl_2 -Typ⁸⁵⁾, Raumgruppe $Pnna - D_{2h}^6$, nach der Korrelationsmethode.

Punktgruppe	Lagegruppe	Einheitszellengruppe
$T_{3m} - T_d$	$2 - C_2(z)$	$mmm - D_{2h}$
$4\text{GaCl}_4:4\gamma_1$	$a_1(R)$	$A_g(R) \quad \gamma_1 \quad 2\gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_4 \quad R' \quad T^- \quad T^+$
$4\gamma_2$	$e(R)$	$B_{1g}(R) \quad \gamma_1 \quad 2\gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_4 \quad R' \quad T^- \quad T^+$
$4R'$	$t_1(-)$	$B_{2g}(R) \quad 2\gamma_3 \quad 2\gamma_4 \quad 2R' \quad 2T^- \quad 2T^+$
$4\gamma_3 \quad 4\gamma_4 \quad 4T^-$	$t_2(R)$	$B_{3g}(R) \quad 2\gamma_3 \quad 2\gamma_4 \quad 2R' \quad 2T^- \quad 2T^+$
$4T^+$		$A_u(-) \quad \gamma_1 \quad 2\gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_4 \quad R' \quad T^- \quad T^+$
4Ga:	$2 - C_2(x)$	$B_{1u}(IR) \quad \gamma_1 \quad 2\gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_4 \quad R' \quad T^- \quad 2T^+(-T_A)$
		$B_{2u}(IR) \quad 2\gamma_3 \quad 2\gamma_4 \quad 2R' \quad 2T^- \quad 2T^+(-T_A)$
		$B_{3u}(IR) \quad 2\gamma_3 \quad 2\gamma_4 \quad 2R' \quad 2T^- \quad 2T^+(-T_A)$

Bei tiefen Temperaturen macht sich aber eine Aufspaltung der γ_3 -Mode bemerkbar. Bei 54 K erscheinen in diesem Bereich vier klar getrennte Maxima (vergl. Abb. 2.1.). Diese sind folgendermaßen interpretierbar: Infolge der Symmetrierniedrigung am Tetraeder durch die Lagesymme-

trie $2-C_2$ kommt es zu einer Aufspaltung von ν_3 nach $A+2B$, wobei bei dieser Temperatur die Aufspaltung der B-Rasse noch nicht zu beobachten ist. Durch Korrelationskopplung spalten diese beiden Moden nochmals auf, was zu den vier beobachteten Maxima führt.

Die Spektren der weiteren, hier untersuchten wasserfreien Tetrabromothallate(III) unterscheiden sich von den o.g. Spektren nur geringfügig, so daß auch bei diesen Verbindungen mehr oder weniger verzerrte $TlBr_4$ -Tetraedergruppen vorliegen sollten.

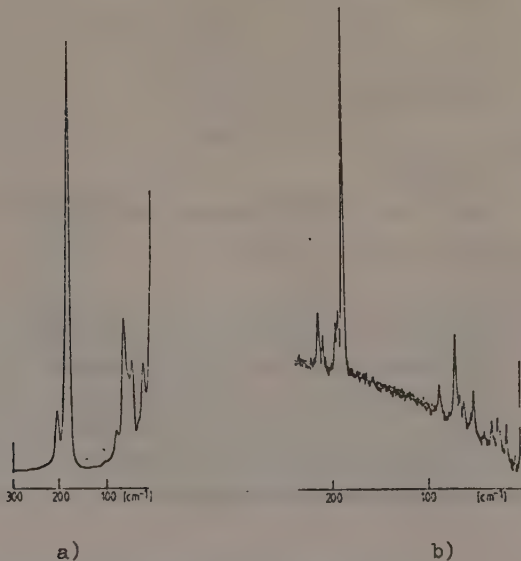


Abb. 2.1. RAMAN-Spektrum von $KTiBr_4$ a) bei 298 K
b) bei 54 K

3. Untersuchungen an $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$

Die von dieser Verbindung erhaltenen Schwingungsspektren entsprechen in der Bandenlage den von SPIRO ²¹⁾ publizierten. Der Autor hatte, unter Annahme von Oktaedersymmetrie am Thallium, die in Tabelle 3.1. angegebene Zuordnung der Schwingungen vorgenommen.

Tabelle 3.1. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von
 $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$

Zuordnung nach SPIRO	Frequenz	hier gefundene Frequenzen und Zuordnungsvorschläge	
		RAMAN-aktiv	IR-aktiv
ν_1	161	312 $2\nu_1'$ 164.5 ν_1 155 ν_1'	
ν_2	153		
ν_3	195, 190sh IR		190sh, 158, 134 ν_3
ν_4	156, 134 IR		102, 87 ν_4
ν_5	95	99.5, 89 ν_5	
ν_6	80 IR	61 ν_6 54.5 sh 33.5	60 ν_6

Aus den vorliegenden Strukturdaten (vergl. VII. 4.-5.) geht jedoch hervor, daß hier sehr komplizierte Verhältnisse vorliegen. Die gefundenen TlBr_6 -Gruppierungen weichen stark von der Oktaedersymmetrie ab. Man findet für vier solcher Gruppierungen in der Elementarzelle die Symmetrie $\text{mmm} - \text{D}_{2\text{h}}$ mit Tl-Br -Bindungslängen von 279 pm (4x) und 263 pm (2x). Für weitere acht Gruppen findet man die Symmetrie $\frac{2}{\text{m}} - \text{C}_{2\text{h}}$ mit Tl-Br -Bindungslängen von 271 pm (2x), 268 pm (2x) und 287 pm (2x). Schließlich sind nach Modell 3 noch eine $\text{Tl-Br}_5\text{-OH}_2$ -Gruppierung mit Tl-Br -Bindungslängen von 260 pm (1x) und 283 pm (4x) und ein Thallium mit Tl-Br -Abständen von 333 - 357 pm vorhanden. Eine sichere Zuordnung ist deshalb nicht möglich. Es scheint aber, daß die Schwingungsmoden bei 161 cm^{-1} und 153 cm^{-1} , die SPIRO ²¹⁾, unter Annahme von C_1 -Symmetrie an allen TlBr_6 -Gruppierungen, nach ν_1 und ν_2 zugeordnet, als voneinander unabhängige ν_1 -Moden der kristallographisch verschiedenen TlBr_6 -Gruppierungen aufzufassen sind. Die in der Regel viel intensitätsschwächeren ν_2 -Moden könnten unter den ν_1 -Moden verborgen sein. Im FIR-Spektrum findet man eine breite, intensive Absorption mit zwei deutlich ausgeprägten Maxima bei 134 cm^{-1} und 158 cm^{-1} sowie einem schwächeren bei 190 cm^{-1} . Diese Banden können der ν_3 -Schwingung zugeordnet werden. Die starke Aufspaltung kann auf die symmetrisch sehr unterschiedlichen TlBr_6 -Gruppierungen zurückgeführt werden.

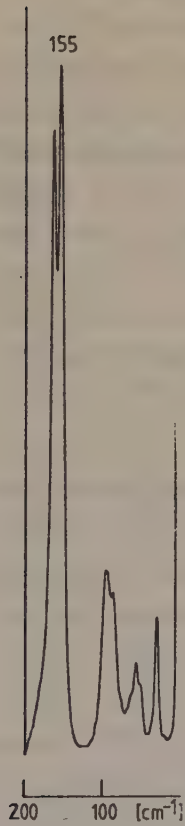


Abb. 3.1. RAMAN-Spektrum von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$

IX. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

Auf Grund der in V.4.4. angestellten Überlegungen zur Ionenbeweglichkeit in den kubischen Tetrahalogenothalaten wurden an den Verbindungen $MTlBr_4 \cdot n H_2O$ ($M = Rb, K, NH_4, Na$ und $n = 1$ oder 2) und $MTlBr_4$ ($M = K, NH_4, Li$) orientierende Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Da am Erlanger Institut keine Möglichkeiten für derartige Messungen gegeben sind, mußten diese Untersuchungen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt werden.

Die im nachfolgenden angegebenen Ergebnisse haben nur vorläufigen Charakter. Eine gründliche Untersuchung der einzelnen Phänomene konnte im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen und finanziellen Gründen leider nicht geleistet werden.

Die am Max-Planck-Institut in Stuttgart angewandte Art der Leitfähigkeitsmessung nach der Impedanzmethode ist in ihren theoretischen Grundlagen bei J. E. BAUERLE⁸⁶⁾ beschrieben. Diese Meßmethode wurde am o.g. Institut automatisiert (Blockschaltbild siehe X. Abb. 4.2., Beschreibung bei W. WEPPNER⁸⁷⁾). Die Messung wurde im

Frequenzbereich von 1 Hz bis 150 kHz mit Amplituden von ca 10 mV durchgeführt. Die Probesubstanzen wurden unter Argon zu Tabletten von 10 mm Durchmesser und 2-3 mm Dicke gepreßt. Elektrischer Kontakt zu den Proben wurde mit Platinfolien, die mittels Federdruck angepreßt waren (siehe X. Abb. 4.1.), hergestellt.

Tabelle 1. Meßergebnisse

Verbindung	Temperatur °C	Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	Gleichstrom- widerstand bei Polarisation
$\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24	$1 \cdot 10^{-6}$	
	50	$1 \cdot 10^{-6}$	
$\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	25	$8 \cdot 10^{-6}$	
		$2.5 \cdot 10^{-5}$	
$\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	24	$7 \cdot 10^{-6}$	
	40	$9 \cdot 10^{-5}$	
	60	$1 \cdot 10^{-3}$	
	70	$4 \cdot 10^{-3}$	
	79	$8 \cdot 10^{-3}$	
$\text{NaTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	25	$2 \cdot 10^{-4}$	$R_{\sim} \approx 2 R_{\sim}$
	39	$7 \cdot 10^{-4}$	$R_{\sim} \approx 5 R_{\sim}$
	49	$8 \cdot 10^{-4}$	$R_{\sim} \approx 2 R_{\sim}$

Verbindung	Temperatur ° C	Leitfähig- keit $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	Gleichstrom- widerstand bei Polarisation
KTlBr ₄	23	10^{-6}	
	103	10^{-6}	
NH ₄ TlBr ₄	25	10^{-6}	
	57	10^{-6}	
	68	$9 \cdot 10^{-3}$	
	88	$6 \cdot 10^{-2}$	$R_{\sim} \approx 100 R_{\sim}$
LiTlBr ₄	24	$1 \cdot 10^{-4}$	$R_{\sim} \approx 20 R_{\sim}$
	32	$8 \cdot 10^{-4}$	
	68	$3 \cdot 10^{-2}$	
	88	$5 \cdot 10^{-2}$	
	100	$8 \cdot 10^{-2}$	
	107	$2 \cdot 10^{-3}$	
	143	$3 \cdot 10^{-6}$	
	30	$2 \cdot 10^{-4}$	
	44	$1 \cdot 10^{-3}$	
	58	$1 \cdot 10^{-2}$	
	100	$2.5 \cdot 10^{-2}$	

Die Ergebnisse in Tabelle 1. zeigen, daß, wie auf Grund der Strukturdaten vermutet, die Verbindung $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine meßbare Leitfähigkeit aufweist. Auch $\text{KTlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigt nur eine geringe Leitfähigkeit. Ebenfalls im Einklang mit den aus der Strukturbestimmung gezogenen Schlüssen ist, daß die wasserfreie Kaliumverbindung keine Leitfähigkeit aufweist, denn in dieser Struktur sind keine Kationen-Fehlstellen vorhanden. Erstaunlich ist aber, daß sowohl die wasserhaltige als auch die wasserfreie Ammoniumverbindung sehr hohe Leitfähigkeitswerte haben z.B. NH_4TlBr_4 bei $T = 88^\circ \text{C}$: $6 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Zum Vergleich: In wäßriger Lösung beträgt die Äquivalentleitfähigkeit von Ammoniumionen bei unendlicher Verdünnung und $T = 18^\circ \text{C}$: $\Lambda_{\text{O NH}_4^+} = 73.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2$. Da das Ammoniumion nach PAULING ⁷³⁾ einen wesentlich größeren Ionenradius als das Kalium- und Natriumion aufweist, und die gefundene Leitfähigkeit größer ist als bei der entsprechenden Kalium- oder Natriumverbindung, sollte hier die Leitfähigkeit nicht auf Wanderung der Ammoniumionen zurückzuführen sein. Welche Effekte allerdings dann für die Leitfähigkeit verantwortlich sind, konnte nicht geklärt werden. Polarisierungsexperimente bei 88°C und $U = 10 \text{ mV}$ zeigten für die Gleichstromleitfä-

higkeit einen um den Faktor 10^2 kleineren Wert als für die Wechselstromleitfähigkeit.

Eine sehr hohe Leitfähigkeit wurde auch bei der Lithiumverbindung im Temperaturbereich zwischen 50°C und 90°C gefunden. Ab ca 90°C zeigte sich dann mit steigender Temperatur eine Abnahme der Leitfähigkeit bis um den Faktor 10^4 bei 143°C . Bei Abkühlung stieg die Leitfähigkeit wieder an. Dieser Vorgang war reversibel. Es besteht deshalb die Vermutung, daß in diesem Bereich eine Phasenumwandlung stattfindet. Eine Polarisierung dieser Probe bei 107°C mit $U_{\text{—}} = 10\text{ mV}$ zeigte einen etwa 20fachen Gleichstromwiderstand gegenüber dem Wechselstromwiderstand an, so daß ein relativ hoher elektronischer Anteil an der Gesamtleitfähigkeit vorliegen sollte. Allerdings bleibt unter dieser Annahme unverständlich, weshalb die Verbindungen mit den großen Kationen eine so wesentlich geringere Leitfähigkeit aufweisen.

X. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellungsmethoden

1.1. Darstellung wasserhaltiger Alkalitetrabromothal- late(III)

Die Verbindungen $MTlBr_4 \cdot n H_2O$ ($M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ und $0 < n \leq 2$) wurden in Anlehnung an die Methoden von PRATT ²⁸⁾ und GARROTE ⁷⁰⁾ folgendermaßen gewonnen. In 5 ml Wasser wurden zunächst 2.84 g $TlBr$ (10 mmol) suspendiert und durch Zugabe von 1 ml flüssigem Brom (ca 20 mmol) zu $TlBr_3$ oxidiert. Anschließend wurden zu der Lösung 10 mmol MBr gegeben, das sich mit Ausnahme von $CsBr$ sofort auflöste. Bei Darstellung der Cäsiumverbindung mußte, um vollständige Auflösung zu erreichen, auf das 15-30fache verdünnt werden. Das überschüssige Brom wurde durch Einleiten von Druckluft aus der Lösung vertrieben. Die zurückbleibenden, hellgelben Lösungen wurden durch Stehenlassen an der Luft langsam eingedunstet. Lediglich die Natrium- und die Lithiumverbindung mußten im Exsikkator über P_2O_5 im Vakuum zum Auskristallisieren gebracht werden. Bei diesen Verbindungen entstanden uneinheitliche Produkte.

Mit Ausnahme der Natrium- und der Lithiumverbindung fielen die Produkte in nahezu quantitativer Ausbeute an. Aus Gründen der Kristallqualität wurden die anfallenden Kristalle jeweils in mehreren Fraktionen abgetrennt, mit Filterpapier abgepreßt und unter Paraffinöl aufbewahrt. Da es hier, wie auch bei den im Folgenden angegebenen Darstellungen von Halogenothallaten, in erster Linie auf die Gewinnung brauchbarer Einkristalle ankam, wurde auf Ausbeuteberechnungen verzichtet.

1.2. Darstellung kristallwasserfreier Alkalitetra- bromothallate(III)

1.2.1. Durch Entwässern der entsprechenden wasserhalte- tigen Verbindungen

Die Verbindungen $M\text{TlBr}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$, $n = 1$ oder 2) wurden bei Raumtemperatur im Exsikkator entwässert. Als Trockenmittel diente P_2O_5 .

1.2.2. Darstellung im Bombenrohr

1.42 g TlBr (5 mmol) und die äquivalente Menge des jeweiligen Alkali- bzw. Ammoniumbromids wurden unter Luft-

und Feuchtigkeitsausschluß zusammen mit 0.3 ml Brom (ca 6 mmol) in Glasampullen gefüllt. Das Ammoniumbromid wurde stets frisch sublimiert und das Lithiumbromid frisch geschmolzen verwendet. Es wurden dickwandige Ampullen von 120 mm Länge und 14 mm innerem Durchmesser zur Reaktion benutzt. Im abgeschmolzenen Reaktionsgefäß wurden die Substanzen im elektrischen Ofen 48 Stunden auf 440°C erhitzt und anschließend mit $5^{\circ}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Reaktionsende wurde das überschüssige Brom abgesaugt. Die entstandenen Substanzen wurden unter Stickstoff aufbewahrt. Von der Natrium- und der Lithiumverbindung wurden nur uneinheitliche Produkte erhalten.

1.2.3. Darstellung von $\text{MTlBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

In 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 10 mmol TlBr aufgeschlämmt und anschließend mit 0.8 ml Br_2 (15.6 mmol) oxidiert. Nachdem alles glöst war, wurden 10 ml MBr ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) zugegeben. Aus der Lösung kristallisierten innerhalb weniger Tage klare hellgelbe Kristalle von $\text{MTlBr}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ aus.

1.3. Darstellung von $MTlI_4 \cdot 2 H_2O$ ($M = K, NH_4, Rb, Cs$) ⁺⁾

Diese Substanzen konnten auf zwei Wegen erhalten werden:

1.0 g TlI (3 mmol) wurden mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Alkaliiodids fein verrieben. Das zur Komplexbildung erforderliche Iod (0.8 g = 6.5 mmol) wurde in 10-12 ml eines Gemisches von 80-90 % Diethylether und 10-20 % Wasser gelöst, dann wurde das Halogenidgegemisch zugegeben und ca eine Stunde lang gerührt. Neben Ether wurden als Lösungsmittel Ethanol, Methanol und Aceton verwendet. Die Ansätze in diesen Lösungen führten zum gleichen Ergebnis. Wegen der größeren Flüchtigkeit wurde jedoch bevorzugt Diethylether verwendet.

Bei der Darstellung nach KASHIWAGI ²⁶⁾ et al. wurden 6 g TlI (0.018 mol) zu einer Lösung von 8 g Iod (0.031 mol) in konz. HI gegeben. Die Lösung wurde über Blaugel im evakuierten Exsikkator eingeengt bis schwarzes TlI_3 ausfiel. In 10 ml eines Ether-Wasser-Gemisches (80 % Ether, 20 % Wasser) wurden dann 2.9 g TlI_3 (5 mmol) mit der äquivalenten Menge von MI ($M = K, NH_4, Rb, Cs$) umgesetzt. Die wasserhaltigen Tetraiodothallate wurden, um sie vor Zersetzung zu schützen, unter n-Heptan aufbewahrt.

⁺⁾ Ich danke Herrn G. SECKER für die Unterstützung bei der Darstellung dieser Substanzen.

Bei der Darstellung der wasserhaltigen Cäsiumverbindung entstand stets vorwiegend eine wasserfreie monokline Phase. Diese konnte auf Grund der hellroten Farbe von der dunkler gefärbten kubischen Phase unterschieden werden.

1.4. Darstellung der Tetraiodothallate $MTlI_4$
(M = K, NH_4 , Rb, Cs)

1.4.1. In wasserfreiem Ether

1.0 g TlI (3 mmol) wurden mit der äquivalenten Menge MI (M = K, NH_4 , Rb, Cs) und 1.0 g Iod (4 mmol) fein verrieben. Das Gemisch wurde im Exsikkator über P_2O_5 zwei Tage getrocknet und anschließend in 5 ml wasserfreiem Ether ca eine Stunde gerührt. Die Substanzen wurden über Blaugel im Exsikkator stehen lassen. Es bildeten sich schon nach kurzer Zeit Kristalle.

1.4.2. Darstellung auf trockenem Wege

1.0 g TlI (3 mmol) wurden mit der äquimolaren Menge MI und 1.0 g Iod (4 mmol) wie oben verrieben und getrocknet. Dann wurde das Gemisch in einer geschlossenen, dickwandigen

gen Glasampulle ($\emptyset = 14$ mm, $l = \text{ca } 100$ mm) zunächst 24 h auf 250°C erhitzt. Anschließend wurde auf 120°C abgekühlt. Nach weiteren 48 h wurde mit $1^{\circ}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte zeigten die gleichen Pulverdiagramme wie die nach 1.4.1. erhaltenen Substanzen.

1.5. Darstellung von $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$

0.71 g TlBr (2.5 mmol) wurden in 10 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 0.4 ml Brom (8 mmol) oxidiert. Nachdem alles TlBr oxidiert war, wurden bei 40°C 2.9 g RbBr (17.5 mmol) unter Rühren zugegeben. Das überschüssige Brom wurde mit Druckluft vertrieben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur stehen lassen. Nach zwei Tagen fielen hellgelbe ($\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und orangegelbe Kristalle ($\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 8/7 \text{H}_2\text{O}$) aus. Die Kristalle wurden in mehreren Fraktionen abgetrennt, wobei in der mittleren Fraktion vorwiegend die gesuchte Verbindung anfiel.

2. Einkristallzüchtung

An den Verbindungen MTlBr_4 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) wurden Einkristallzüchtungsversuche in Anlehnung an die BRIDGEMAN ⁷⁶⁾-Methode durchgeführt. In spitz ausgezoge-

ne Glasampullen von 10 mm Durchmesser wurden jeweils ca 1 g der Substanz eingefüllt. Diese wurden im Vakuum abgeschmolzen und in einen beweglichen Ofen eingehängt. Zunächst wurden die Substanzen bei Temperaturen von etwa 20 Grad über dem Schmelzpunkt homogenisiert, dann wurde der Ofen mit einer Geschwindigkeit von ca 3 mm/Tag angehoben, wodurch die Ampulle vom unteren Ende her langsam abkühlte. Es wurde in allen Fällen nur grobkristallines Material erhalten, aus dem sich jedoch Einkristalle isolieren ließen.

3. Analysenmethoden

3.1. Thallium(III)

Thallium(III) wurde auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt.

a) Komplexometrisch nach der von MERCK ⁸⁸⁾ angegebenen Methode mit EDTA-Lösung.

Es wurden etwa 100 mg der jeweiligen Verbindung in 150-200 ml Wasser gelöst und mit Essigsäure und Natriumacetat auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Als Indikator diente alkoholische 1-(2-pyridyl-azo)-2-naphthol-Lösung.

b) Mittels Atomabsorption mit einem Atomabsorptionsspektrometer AAS-MM 400 der Firma PERKIN-ELMER.

Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen variierten im Bereich von 10-200 $\mu\text{g/ml}$.

3.2. Bromid

Die Bromidanalysen wurden nach FAJANS argentometrisch durchgeführt. In 2 n NaOH wurden 40-80 mg Substanz suspendiert und mit geringem Überschuß an As_2O_3 so lange gekocht, bis eine klare Lösung entstanden und alles Tl(III) zu Tl(I) reduziert war. Die alkalische Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Eisessig auf pH 4 eingestellt und mit 0.1 n AgNO_3 gegen Eosin als Indikator titriert.

3.3. Iodid

Die Iodbestimmung erfolgte nach FAJANS.

Es wurden 100-300 mg der zu bestimmenden Substanz mit 50 ml 2 n NaOH versetzt. Anschließend wurde zum Sieden erhitzt und durch Zugabe eines leichten Überschusses von As_2O_3 Tl(III) zu Tl(I) reduziert. Der gebildete TlI -Niederschlag wurde abfiltriert. Dann wurde die Lö-

sung mit Eisessig auf pH 4 eingestellt und mit 0.1 n AgNO_3 -Lösung gegen Eosin als Indikator titriert. Die an Tl(I) gebundene Iodmenge wurde aus dem Thalliumgehalt berechnet ($1000 \text{ mg Tl} \hat{=} 621 \text{ mg I}_2$).

3.4. Alkalimetalle

Die Bestimmung der Alkalimetalle erfolgte flammenphotometrisch an einem Gerät der Firma NETHELER u. HINZ, Typ EPPENDORF. Es wurden Eichlösungen bereitet, die alle in der zu analysierenden Lösung vorhandenen Ionen in etwa der gleichen Konzentration wie dort enthielten. Die Konzentrationsbereiche wurden nach HERRMANN und ALKEMADE ⁸⁹⁾ folgendermaßen gewählt:

Na^+	1- 10 mg/l
K^+	1- 50 mg/l
Rb^+	5-250 mg/l
Cs^+	250 mg/l.

Die Eichlösungen wurden jeweils vor und nach der Analysenlösung unter gleichen Bedingungen gemessen.

3.5. Ammonium

Der Ammoniumgehalt wurde mittels N-H-Mikroanalyse bestimmt.

3.6. Wasser

Der Wassergehalt wurde aus der thermischen Analyse entnommen, bzw. aus der Differenz der restlichen Analysenwerte errechnet.

3.7. Pyknometrische Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung erfolgte mit n-Heptan als flüssiger Phase. Zur Auswertung wurde folgende Gleichung verwendet:

$$\rho_S = \rho_{Fl} \cdot \frac{m_S}{m_S + (m_1 - m_2)}$$

ρ_S = Dichte der Probesubstanz

ρ_{Fl} = Dichte der flüssigen Phase

m_S = Masse der Probesubstanz

m_1 = Masse von Pyknometer + flüssiger Phase

m_2 = Masse von Pyknometer + flüssiger Phase + Probesubstanz

Der Luftauftrieb wurde vernachlässigt.

3.8. Thermische Analysen ⁺⁾

An einem SIMULTANTHERMOANALYZER STA 429 der Firma NETSCH wurden gekoppelte differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Analysen, sowie differentialthermoanalytische Messungen an Proben in geschlossenen Ampullen durchgeführt. Als Vergleichssubstanz diente Al_2O_3 . Die Einwaagen lagen im Bereich von 20-60 mg. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten betrugen 2°C/min.

4. Leitfähigkeitsmessungen

Da am Institut für Anorganische Chemie in Erlangen keine Meßmöglichkeiten vorhanden sind, wurden diese Messungen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt. ⁺⁺⁾

Die Messungen erfolgten an zu Tabletten gepreßten Proben. Als Probenhalterung diente gemäß Abb. 4.1. folgende Apparatur. In einer langen Quarzglasröhre, die am

⁺⁾ Für die Durchführung der thermischen Analysen danke ich Herrn F. SAUERMANN.

⁺⁺⁾ Ich danke Herrn Prof. Dr. A. RABENAU für die Ermöglichung der Messungen und Herrn Dr. W. WEPPNER für seine Unterstützung bei der Durchführung.

oberen Ende in einer Metallhalterung gasdicht befestigt ist, sitzt am unteren, halbgeöffneten Ende die Probe. Sie wird mittels Federdruck, der mit einer Gewindeschraube reguliert werden kann, zwischen zwei Platinblechen, die als Elektroden dienen, festgedrückt. Die Feder befindet sich außerhalb der Heizzone. Am Ort der Probe befindet sich, um die Temperatur genau messen zu können, ein Thermoelement. Als Schutzrohr dient ein zweites Quarzrohr, das an der offenen Seite einen Metallring trägt, welcher mit o.a. Metallhalterung gasdicht verschraubt werden kann. Die elektrischen Zuleitungen für die Elektroden und das Thermoelement sind abgeschirmt. Die Apparatur kann evakuiert und mit Schutzgas gespült werden. Zur Beheizung der Probe wird die Apparatur mit dem Teil, der die Probe enthält, in einen Rohrofen geschoben. Dieser wird durch einen Regler mittels Thermoelement gesteuert.

Der Meßplatz zur automatischen Leitfähigkeitsmessung nach der Impedanzmethode wurde ebenfalls am Max-Planck-Institut entwickelt und weist die gemäß Blockschaltbild Abb. 4.2. bezeichneten Bauteile auf. Es wurde jeweils der Frequenzbereich von 1 Hz - 150 MHz durchfahren.

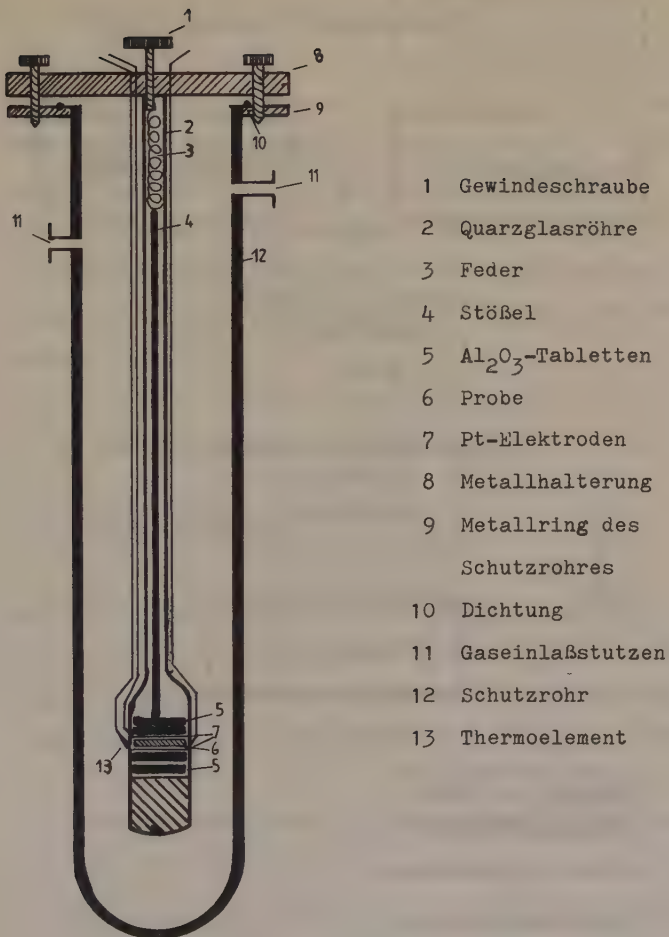


Abb. 4.1. Apparatur zur Leitfähigkeitsmessung

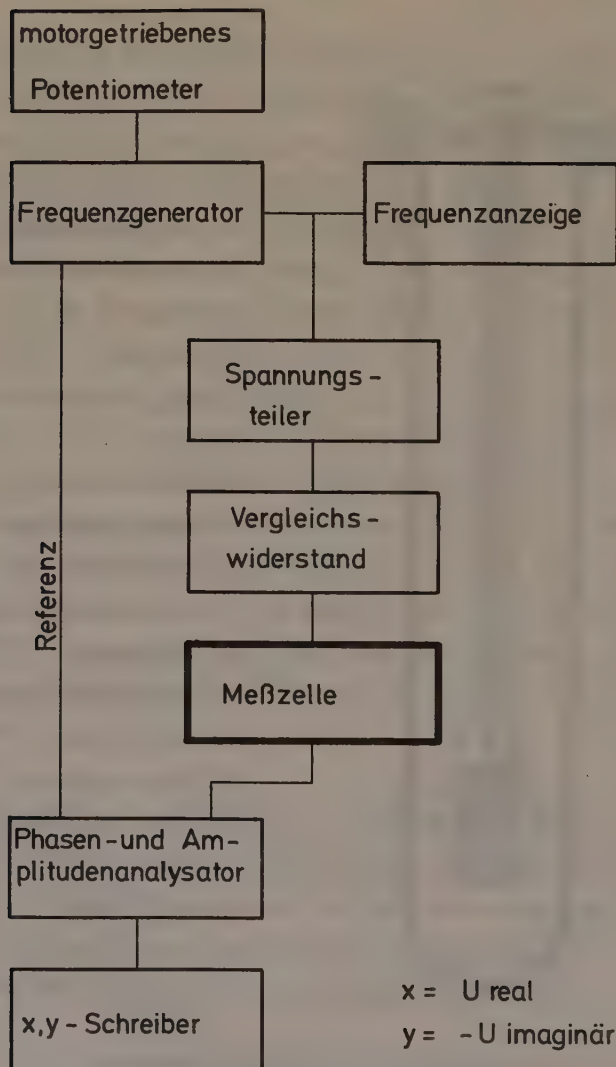


Abb. 4.2. Blockschaltbild zur automatischen Leitfähigkeitsmessung nach der Impedanzmethode (mit freundlicher Genehmigung von Herrn P. HARTWIG⁹⁰⁾)

5. Aufnahme der Schwingungsspektren ⁺⁾

Die FIR-Spektren wurden an einem FOURIER-Spektrometer der Firma POLYTEC vermessen. Die kristallinen Proben wurden in Polyethylen eingepreßt. Die Aufnahme der RAMAN-Spektren erfolgte an dem RAMAN-Spektrometer MODEL 82 der Firma CARY, das mit einem Krypton-Ionen-Laser der Firma SPECTRA-PHYSICS MODEL 165 betrieben wurde.

6. Röntgenographische Untersuchungen

6.1. Pulveraufnahmen ⁺⁺⁾

Die GUINIER-Aufnahmen wurden routinemäßig an einer "de Wolff II" GUINIER-Kamera der Firma NONIUS oder an einer HUBER-GUINIER-Kamera vom Typ HUBER SYSTEM 600 hergestellt. Als Eichsubstanz diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.a. MERCK).

Die HUBER-GUINIER-Kamera wurde bevorzugt bei den kubi-

⁺⁾ Ich danke den Mitarbeitern von Herrn Prof. Dr. D. BREITINGER für die Aufnahme der Spektren.

⁺⁺⁾ Herrn G. LUDWIG danke ich für die Anfertigung der Pulveraufnahmen auf der NONIUS-Kamera.

bischen Verbindungen verwendet, um Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen zu ermöglichen, denn mit dieser Kamera sind Aufnahmen im vollen Glanzwinkelbereich von $1^\circ < \vartheta < 90^\circ$ möglich, und die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist genau definiert ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 154.051 \text{ pm}$). Für diese Aufnahmen wurde einseitig beschichteter Röntgenfilm der Firma KODAK verwendet.

Um das Verhalten der beschriebenen Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen zu können, wurden temperaturabhängige GUINIER-Aufnahmen durchgeführt. Als Kamera diente eine GUINIER-SIMON-Kamera der Firma NONIUS vom Typ FR 553. Der Temperaturverlauf wurde mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt. Diese wurde an Hand der Phasenumwandlungspunkte von NH_4I ($T_U = -17.6^\circ \text{ C}$), NH_4Br ($T_U = 137.8^\circ \text{ C}$), NH_4Cl ($T_U = 184.3^\circ \text{ C}$)⁹¹⁾, sowie mittels des Schmelzpunktes von Bi ($T_S = 271^\circ \text{ C}$) ermittelt.

6.2. Gandolfiaufnahmen

Die Gandolfi-Technik liefert von Einkristallen Pulveraufnahmen. Somit können z.B. Veränderungen der Substanzen während routinemäßiger Pulveraufnahmen festgestellt werden. Die Aufnahmen wurden mit der Gandolfi-Kamera

Typ UB der Firma OFFICINA ELECTROTECNICA DI TENNO erstellt.

6.3. Einkristallaufnahmen

Die Einkristallaufnahmen wurden an Weissenberg-Kameras der Firmen NONIUS und STOE, sowie am Explorer der Firma STOE angefertigt. Dabei wurden für die Weissenberg-Aufnahmen Cu-K α -Strahlung und für die Arbeiten am Explorer Mo-K α -Strahlung verwendet. Als Filmmaterial diente beidseitig beschichteter Röntgenfilm der Firma ADOX. Die Auswertung wurde nach den üblichen Methoden durchgeführt (92-95).

6.4. Intensitätsmessungen am Einkristalldiffraktometer ⁺⁾

Die Reflexintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma PHILIPS Typ PW 1100 ermittelt. Die Messungen erfolgten im ω -Scan mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung bzw. Ag-K α -Strahlung. Die maximale Scanzahl bis zur Erreichung einer vorher festgelegten Gesamtintensität (meist 1000 cts) betrug

⁺⁾ Ich danke Herrn Dr. G. LIEHR für seine Hilfestellung bei der Einarbeitung in die Bedienung des Diffraktometers.

bis zu 20. Damit sollten die bei schwachen Reflexen oft besonders großen Meßfehler erniedrigt werden. Die Höhe des Untergrunds auf beiden Seiten des Reflexes wurde mit jeweils der halben Reflexmeßzeit ermittelt. Die jeweilige Scangeschwindigkeit ist bei den einzelnen Messungen angegeben. In vorher festgelegten Zeitabständen von 60 bzw. 120 Minuten wurden stets drei Referenzreflexe gemessen. Dies dient zur Überprüfung der Kristallorientierung und zur Ermittlung der Korrekturfaktoren, wenn eine Intensitätsangleichung nötig ist.

7. Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen, die für diese Arbeit notwendig waren, wurden am TR 440-Dreifachprozessor der Firma COMPUTER-GESELLSCHAFT KONSTANZ im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Zeichnungen erstellte ein Plotter Typ 122 der Firma BENSON im Off-Line-Betrieb.

Es wurden folgende Programme benutzt:

1. Programm POWDER zur Auswertung der Pulveraufnahmen.
2. Programm LAZY PULVERIX zur Simulation von Pulver-

aufnahmen.

3. Programm LSTREIF zur Auswertung von Diffraktometerdaten und Absorptionskorrekturen.
4. Programm PATMOD zur Auswertung von PATTERSON-Synthesen.
5. Programm DISTANG zur Berechnung kristallographischer Daten.
6. Programm XANADU zur Berechnung kristallographischer Daten
7. Programm SHELX-76 zur Strukturbestimmung.
8. Programm ORTEP zum Zeichnen von Kristallstrukturen.

Programmautoren:

1. O. LINDQVIST und F. WENGELIN ⁹⁶⁾,
FORTRAN-II-Version von M. DRAEGER, Universität Mainz
2. K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE ⁹⁷⁾, Universität
of Geneva
3. J. HORNSTRA und B. STUBBE ⁹⁸⁾, Firma PHILIPS
4. G. LIEHR, Universität Erlangen-Nürnberg
5. H. BURZLAFF und R. BÖHME, Universität Erlangen-Nürnberg
6. P. ROBERTS und G. SHELDRICK, University of Cambridge
7. G. SHELDRICK, University of Cambridge
8. C.K. JOHNSON ⁹⁹⁾, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge

Die genannten Programme wurden von Dr. W. KEHR und Dr. G. LIEHR auf die Rechenanlage Tr 440 abgestimmt.

Ich danke den Autoren für die Überlassung der Programme.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen danke ich den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg.

XI. ZUSAMMENFASSUNG

Über Bromo- und Iodothallate(III) wurden bisher nur vereinzelte Arbeiten publiziert, deren Ergebnisse zudem widersprüchlich waren. In der vorliegenden Dissertation wird über die Ergebnisse von analytischen, thermischen, röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den in den Systemen MX/TlX_3 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$; $X = Br, I$) auftretenden Phasen berichtet.

Im ersten Teil der Arbeit konnte bei der Untersuchung der kubischen Tetrahalogenothallate $MTlX_4 \cdot n H_2O$ ($n = 0-2$) gezeigt werden, daß die früher von WATANABE ²⁰⁾ publizierte Struktur mit quadratischen TlX_4 -Baugruppen falsch ist. Der Aufbau der Verbindungen wird von TlX_4 -Tetraedern bestimmt, die gemeinsam mit einem Drittel der Alkalikationen ein dem ReO_3 -Typ analoges Gerüst bilden. Die restlichen zwei Drittel der M-Kationen und die Wassermoleküle befinden sich in Hohlräumen, die etwa dem Platz des Ca-Kations im Perowskit $CaTiO_3$ entsprechen. Die weitere Strukturbestimmung war schwierig, da diese Kationen und die Wassermoleküle in statistischer Verteilung mehrere Lagen besetzen. Vollständige Röntgenstrukturanalysen an $RbTlBr_4 \cdot H_2O$, $KTlBr_4 \cdot 2 H_2O$ und

$\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ergaben, daß als Folge des unterschiedlichen Platzbedarfs und der Koordinationsverhältnisse dieser Kationen völlig unterschiedliche Anordnungen und Verteilungen vorliegen. Im idealisierten Fall besetzen die Kationen in statistischer Verteilung zwei Ecken eines Würfels, dessen Flächen durch Wassermoleküle zentriert werden. In den Realstrukturen stehen statt dieser acht bis zu 24 Positionen für die Kationen zur Verfügung. Die Wassermoleküle, deren Anzahl zwischen den Werten sechs für das Dihydrat und null für die wasserfreie Verbindung variieren kann, sind auf zwölf Positionen verteilt.

Der Aufbau der Verbindungen, der mit dem eines Zeoliths zu vergleichen ist, legt die Möglichkeit einer Ionenleitfähigkeit nahe. Die Ergebnisse orientierender Messungen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Eingehende Untersuchungen zu dieser Problemstellung waren bisher noch nicht möglich, da die beim Erwärmen der Hydrate entstehenden wasserfreien Tetrabromothallate z. T. mehrere Phasenumwandlungen zeigen. Durch weiterführende Untersuchungen müßten zunächst die Phasendiagramme der Verbindungen ermittelt und die oberhalb Raumtemperatur auftretenden Modifikationen charakterisiert werden.

Wasserfreie Tetrahalogenothallate(III) wurden im zweiten Teil der Dissertation untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Tetraiodothallate(III) $MTlI_4$ ($M = K, NH_4, Rb$) und die Tetrabromothallate(III) $MTlBr_4$ ($M = Na, NH_4, Rb$) auch in kubischen Modifikationen existieren. Die Strukturen von $KTlBr_4$ und der rhombischen Phase von NH_4TlBr_4 wurden aufgeklärt. Diese Verbindungen kristallisieren wie $Tl[TlBr_4]$ in der Raumgruppe $Pnna$ im $Ga[GaCl_4]$ -Typ, der einer verzerrten BarytAnordnung entspricht. Nach Aussage der RAMAN-Spektren liegen auch in der Struktur von $CsTlBr_4$ tetraedrische $TlBr_4$ -Anionen vor, jedoch konnten die Parameter der in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisierenden Verbindung nicht bestimmt werden.

Schließlich wurde eine Röntgenstrukturanalyse an der in der Raumgruppe $I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ kristallisierenden Verbindung $Rb_3TlBr_6 \cdot n H_2O$ ($n = ca\ 1.2$) durchgeführt, da auch hier widersprüchliche Angaben in der Literatur zu finden waren. Es ergab sich, daß der Aufbau dieser Struktur wesentlich komplizierter ist als in den publizierten Arbeiten angenommen wurde. Zwölf der 14 Thalliumatome in der Elementarzelle sind verzerrt oktaedrisch von Brom umgeben. Diese Oktaeder bilden gemeinsam mit 40 der 42

Rubidiumionen ein Gerüst, in welchem parallel $[001]$ durch den Ursprung und den Mittelpunkt der Elementarzelle Röhren freibleiben. Innerhalb dieser Röhren wurde röntgenographisch Elektronendichte lokalisiert, deren Anordnung mehrere Deutungen zuläßt. Am wahrscheinlichsten erscheint ein Modell, bei dem die restlichen beiden Thalliumatome in statistischer Verteilung Positionen besetzen, die von fünf Brom und einem Wasser bzw. von vier Wasser und vier Brom umgeben sind. Die restlichen beiden Rubidiumionen sind ebenfalls statistisch auf einer vierzähligen Lage verteilt. Auch in dieser Verbindung könnte auf Grund der Anordnung der Kationen Ionenleitfähigkeit vorliegen.

XII. LITERATURSTELLENVERZEICHNIS

1. A. G. LEE,
The Chemistry of Thallium,
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London,
New York (1971).
2. A. F. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry,
4. Auflage, Clarendon Press, Oxford 1975.
3. T. J. ROWLAND und J. P. BROMBERG,
J. Chem. Phys. 29, 626 (1958).
4. G. THIELE und W. RINK,
Z. anorg. allg. Chem. 414, 231 (1975).
5. W. RINK,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
6. A. C. HAZELL,
J. Chem. Soc. 1963, 3459.
7. G. THIELE und W. RINK,
Z. anorg. allg. Chem. 414, 47 (1975).
8. A. G. SHARPE,
J. Chem. Soc. 1952, 2165.
9. L. JOHANSSON,
Acta Chem. Scand. 20, 2156 (1966).

10. F. Y. KUL'BA und V. E. MIRONOV,
Zh. Neorg. Khim. 8, 1741 (1957).
11. D. CUBICCIOTTI,
J. Less-Common Metals 24, 201 (1971).
12. K. F. TEBBE,
Habilitationsschrift Universität Münster 1975.
13. A. RABENAU und W. STOEGER,
Z. Naturforsch. 33b, 740 (1978).
14. W. STOEGER und A. RABENAU,
Angew. Chem. 90, 627 (1978).
15. A. RABENAU und W. STOEGER,
Z. Naturforsch. 34b, 685 (1979).
16. CHEN LI-CHUAN, A. RABENAU und W. WEPPNER,
Appl. Phys. 1978, 233.
17. B. GRUNWALD,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
18. G. THIELE, B. GRUNWALD, W. RINK und D. BREITINGER,
Z. Naturforsch. 34b, 1512 (1979).
19. J. L. HOARD und L. GOLDSTEIN,
J. Chem. Phys. 3, 645 (1935)
20. T. WATANABE, Y. SAITO, R. SCHIONO und M. ATOIJ,
Struct. Rep. 11, 393 (1947-48).
21. T. G. SPIRO,
Inorg. Chem. 6, 569 (1967).

22. T. BARROWCLIFFE, J. R. BEATTIE, P. DAY und
K. LIVINGSTONE,
J. Chem. Soc. (A) 1967, 1810.
23. T. WATANABE und M. ATOIJ,
J. Amer. Chem. Soc. 72, 3819 (1950).
24. H. J. RATH,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
25. G. JOY, A. P. GAUGHAN jr., I. WHARF, D. F. SHRIVER
und J. P. DOUGHERTY,
Inorg. Chem. 14, 1795 (1975).
26. H. KASHIWAGI, D. NAKAMURA und M. KUBO,
J. Phys. Chem. 71, 4443 (1967).
27. F. A. COTTON, B. F. G. JOHNSON und R. M. WING,
Inorg. Chem. 4, 502 (1965).
28. J. H. PRATT,
Z. anorg. allg. Chem. 9, 19 (1895).
29. R. J. MEYER,
Z. anorg. allg. Chem. 24, 337 (1900).
30. R. C. WALLACE,
Z. Krist. 49, 417 (1911).
31. J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 2, 1 (1960).
32. M. EDSTRAND, M. INGE und N. INGRI,
Acta Chem. Scand. 9, 122 (1955).

33. N. W. ALCOCK,
Acta Cryst. A25, 101 (1969).
34. N. W. ALCOCK und H. D. B. JENKINS,
J. Chem. Soc. Dalton 1974, 1907.
35. A. N. CHRISTENSEN und S. E. RASMUSSEN,
Acta Chem. Scand. 19, 421 (1965).
36. loc. cit. 1, S. 4.
37. C. HEBECKER und R. HOPPE,
Naturwissenschaften 53, 104 (1966).
38. D. H. TEMPLETON und G. F. CARTER,
J. Phys. Chem. 58, 940 (1954).
39. A. C. HAZELL,
Acta Cryst. 16, 71 (1963).
40. F. A. COTTON und G. WILKINSON,
Anorganische Chemie,
2. Auflage, S. 422, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
41. J. GRANNEC und J. PORTIER,
C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 272, 942 (1971).
42. J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER und P. HAGENMÜLLER,
Z. anorg. allg. Chem. 385, 26 (1971).
43. C. HEBECKER,
Z. anorg. allg. Chem. 412, 37 (1975).
44. A. BENRATH,
Z. anorg. allg. Chem. 93, 161 (1915).

45. R. BÖHME,
Vortrag Jahrestagung Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, Aachen 1979.
46. S. AHRLAND,
Structure and Bonding 15, 167 (1973).
47. J. E. D. DAVIES und D. A. LONG,
J. Chem. Soc. (A) 1968, 2050.
48. B. N. FIGGIS,
Trans. Faraday Soc. 55, 1075 (1959).
49. M. SANDSTRÖM,
Acta chem. Scand. A31, 141 (1977).
50. C. HEBECKER,
Naturwiss. 58, 361 (1971).
51. R. HOPPE und C. HEBECKER,
Z. anorg. allg. Chem. 335, 85 (1965).
52. C. HEBECKER,
Naturwiss. 60, 154 (1973).
53. C. HEBECKER,
Z. Naturforsch. 30b, 305 (1975).
54. H. BODE und E. VOSS,
Z. anorg. allg. Chem. 290, 1 (1957).
55. J. L. HOARD und L. GOLDSTEIN,
J. Chem. Phys. 3, 199 (1935).
56. T. WATANABE,
Acta Cryst. 3, 405 (1950).

57. L. R. MORSS und E. EDELSTEIN,
Inorg. Chem. 2, 1771 (1970).
58. K. BRODERSEN, J. RATH und G. THIELE,
Z. anorg. allg. Chem. 394, 13 (1972).
59. D. M. ADAMS und D. M. MORRIS,
J. Chem. Soc. (A) 1968, 694.
60. G. THIELE, K. H. KILIAN, W. WEIGEL und K. BRODERSEN,
Z. Naturforsch. 22b, 1217 (1967).
61. M. G. B. DREW, D. F. LEWIS und R. A. WALTON,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 163 (1970).
62. L. PAULING und R. E. MARSH,
Proc. nat. Acad. Sci USA 36, 112 (1952).
63. O. GLEMSER,
Angew. Chem. 73, 785 (1961).
64. A. REISMANN und J. KARLAK,
J. Amer. Chem. Soc. 80, 6500 (1958).
65. E. SCHARZMANN,
Z. Naturforsch. 24b, 1104 (1969).
66. E. HARTERT und O. GLEMSER,
Z. Elektrochem. 60, 746 (1956).
67. T. L. WEBB,
Differential Thermal Analysis (editor R. C. MACKENZIE),
Vol. I, S. 238 ff., Academic Press, London und New
York 1970.

68. R. C. MACKENZIE und G. BERGGREN,
loc. cit. 67, S. 272 ff.
69. R. C. MACKENZIE,
The Differential Thermal Investigation of Clays,
S. 299 - 328, (R. C. MACKENZIE ed.) Mineralogical
Society, London 1957.
70. M. del. P. C. GARROTE,
Acta Salmanticensia Ser. Ciene 3, 127 (1961).
71. W. BILTZ,
Raumchemie der festen Stoffe,
Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1934.
72. K. WEBER,
Acta Cryst. B25, 1174 (1969).
73. L. PAULING,
Die Natur der chemischen Bindung,
3. Auflage, S. 479 Verlag Chemie,
Weinheim/Bergstr. 1968.
74. P. A. HOWELL,
Acta Cryst. 13, 737 (1960).
75. loc. cit. 2, S. 829.
76. P. W. BRIDGEMAN,
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305 (1925).
77. loc. cit. 2, S. 69.

78. R. C. EVANS,
Einführung in die Kristallchemie,
S. 41, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1976.
79. R. C. GEARHARDT jr.,
PhD Thesis, Univ. Of Delaware, Newark, USA, 1972.
80. G. MAIRESSE, P. BARBIER und J. P. WIGNACOURT,
Acta Cryst. B35, 1573 (1979).
81. J. H. PRATT,
Amer. J. Sci. 49, 404 (1895).
82. A. J. P. MARTIN,
Min. Mag. 22, 519 (1931).
83. S. P. ANDREWS, P. E. R. BADGER, P. L. GOGGIN,
N. W. HURST und A. J. M. RATTRAY,
J. Chem. Research (S) 1978, 94.
J. Chem. Research (M) 1978, 1401.
84. R. W. MATTHEWS und R. A. WALTON,
J. Chem. Soc. (A) 1968, 1639.
85. D. BREITINGER,
pers. Mitteilung.
86. J. E. BAUERLE,
J. Phys. Chem. Solids 30, 2657 (1969).
87. W. WEPPNER,
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart,
pers. Mitteilung.

88. E. MERCK,
Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex, Darmstadt.
89. R. HERRMANN und C. TH. J. ALKEMADE,
Flammenphotometrie,
2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Göttingen,
Heidelberg 1960.
90. P. HARTWIG,
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart,
pers. Mitteilung.
91. R. B. HESLOP und P. L. ROBINSON,
Inorganic Chemistry,
3. Auflage, S. 540, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam, London, New York 1967.
92. K. SAGEL,
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,
S. 140, Springer-Verlag, Berlin 1958.
93. M. J. BUERGER,
X-Ray Crystallography,
J. Wiley & Sons Inc., New York 1958.
94. G. H. STOUT und L. H. JENSEN,
X-Ray Structure Determination,
Mc Millan Company, New York 1968.
95. International Tables of X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham 1962.
96. O. LINDQVIST und F. WENGELIN,
Ark. Kemi 28, 179 (1967).

97. K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHÉ,
J. appl. cryst. 10, 73 (1977).
98. J. HORNSTRA und B. STUBBE,
Processing of Paper Tape Output of Single-Crystal
Diffractometer PW 1100, Phillips, N.V. Eindhoven 1972.
99. C. K. JOHNSON,
Technical information report Oak Ridge National
Laboratory 3794, Oak Ridge June 1965.

LEBENS LAUF

Heinz Wilhelm Rotter,
geboren am 28. 2. 1944 in Langenzenn.
Verheiratet seit 1975.

Schulbildung:

1950 - 1958 Volksschule Keidenzell
1968 - 1970 Bayernkolleg Schweinfurt
20. 6. 1970 Reifezeugnis

Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg:

Seit dem WS 1970/71 Studium der Fachrichtung Chemie

22. 5. 1974 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
1. 3. 1977 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
15. 12. 1977 Diplomarbeit

Berufstätigkeit:

1958 - 1965 Landwirtschaftliche Lehre und Gehilfenzeit
1. 4. 1977 -
31. 8. 1979 studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft
ab 1.9.1979 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-
Nürnberg.

